IONENSOLVATATION
IN GEMISCHTEN LÖSUNGSMITTELN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Ludwig Rodehüser
aus Hannover

Göttingen 1976

IONENSOLVATATION
IN GEMISCHTEN LÖSUNGSMITTELN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Ludwig Rodehüser
aus Hannover

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr. H. STREHLOW

Korreferent: Professor Dr. H.Gg. WAGNER

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juli 1976

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1973 bis Mai 1976 im Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW ausgeführt.

Herrn Professor Dr. H. STREHLOW danke ich herzlich für die Unterstützung meiner Arbeit.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0032

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung	1
II. Theoretischer Teil	4
1. Grundlagen	4
1.1. Solvens-Solvens-Wechselwirkungen	4
1.2. Solvatationsparameter	5
1.3. Solvensüberführung	10
1.3.1. Elektrolytische Transportvorgänge	10
1.3.2. Washburn-Überführungszahlen	12
1.3.3. Die Solvensüberführung bezogen auf das ungebundene Lösungsmittel	13
1.3.4. Die Solvensüberführungszahl Δ	14
1.4. Selektive Solvatation als Koordination	16
2. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Solvatationsparameter	21
2.1. Freie Überführungsenergien aus Löslichkeitsmessungen	21
2.2. Kernmagnetische Resonanz (NMR)	22
2.3. Solvensüberführungszahlen aus EMK-Messungen	24
3. Die untersuchten Systeme	27
3.1. Lösungsmittel	27
3.1.1. DMSO-Methanol	28
3.1.2. DMSO-Chloroform	30
3.2. Elektrolyte	31
4. Resultate und Diskussion	31
4.1. Das System Ag_2SO_4/DMSO-Chloroform	31
4.2. Das System Ag_2SO_4/DMSO-Methanol	34
4.2.1. Überführungsenergien	34
4.2.2. Solvensüberführungszahlen	38
4.2.3. NMR-Messungen	40
4.3. Das System AgSCN/DMSO-Methanol	43
4.3.1. Solvensüberführungszahlen	43
4.3.2. Löslichkeitsmessungen	45

Seite

4.3.3. Freie Überführungsenergien 52

4.3.4. Freie Überführungsenergie und Koordinationsmodell 52

4.3.4.1. Bestimmung der Bildungskonstanten 53

4.3.4.2. Berechnung der freien Überführungsenergie und der Solvatationszahlen aus Bildungskonstanten 56

4.3.4.3. Berechnung von Δ und w_{DMSO} 59

III. Experimenteller Teil 65

1. Materialien 65

1.1. Lösungsmittel 65

1.2. Elektrolyte 66

1.3. Elektroden 67

1.4. Zellen 68

2. Durchführung der Versuche 68

2.1. EMK-Messungen 68

2.2. Löslichkeitsmessungen von Silbersulfat 69

2.3. Potentiometrische Titrationen in nichtwäßrigen Lösungen 70

2.4. NMR-Messungen 71

IV. Zusammenfassung 72

V. Literatur 74

I. EINLEITUNG

Das wachsende Interesse an nicht-wäßrigen Lösungsmitteln in der Elektrochemie, bei Säure-Base-Reaktionen, für Extraktionsverfahren, sowie als Mittel zur Steuerung des Ablaufs chemischer Synthesen über das Reaktionsmedium hat auch zu einer ständig wachsenden Zahl von Arbeiten über das Verhalten von ionischen Verbindungen in polaren organischen Lösungsmitteln geführt. Dabei war einerseits der Einfluß des Solvens auf Eigenschaften der Ionen - wie Beweglichkeit, Solvatationszahlen, Aktivitäten -, andererseits die Veränderung der Lösungsmittelkenngrößen durch die Anwesenheit der ionischen Spezies Gegenstand der Untersuchungen.

Als Methoden zur Bestimmung der Eigenschaften solcher nichtwäßrigen Systeme wurden neben Verteilungsmessungen [1,2] überwiegend elektrochemische und spektroskopische Verfahren angewandt. Dabei erlauben die spektroskopischen Techniken in vielen Fällen Aussagen über den Zustand e i n z e l n e r Ionen [3,4], während solche Informationen aus elektrochemischen oder kalorimetrischen Messungen nur mit Hilfe von teilweise sehr umstrittenen außerthermodynamischen Annahmen zu gewinnen sind [5].

Die Beschreibung des Verhaltens von Elektrolytlösungen durch elektrostatische Modelle beschränkt sich auf verdünnte Lösungen. Für Bereiche höherer Konzentrationen müssen dagegen bei Berechnungen die spezifischen Ion-Solvens-Wechselwirkungen und die Lösungsmittelstruktur [6] berücksichtigt werden. Dies ist teilweise mit den Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse möglich [7].

Im Vergleich zu Untersuchungen in reinen Lösungsmitteln existiert eine viel geringere Zahl von Arbeiten über das Verhalten von Ionen in nicht-wäßrigen Solvensgemischen. Wurden solche Mischungen zunächst nur benutzt, um die Dielektrizitätskonstante des Reaktionsmediums kontinuierlich verändern zu können, so haben sie in letzter Zeit mehr und mehr Bedeutung für das Studium der Ion-Lösungsmittel-Wechselwirkungen als Koordination [8,9] und der selektiven Solvatation von Ionen gewonnen.

In Systemen dieser Art beeinflussen sich die Konstituenten in mehrfacher Weise: Man kann unterscheiden zwischen Ion-Ion-, Ion-Solvens- und Solvens-Solvens-Wechselwirkungen. Von der relativen Stärke dieser Anteile hängt das beobachtete Gesamtverhalten der Lösungen ab. Für viele Systeme überwiegt der Einfluß der ersten beiden Anteile den des letzten deutlich. Das bedeutet, daß ein Ion, dessen freie Solvatationsenergie in einem Lösungsmittel B negativer ist als in einem zweiten, A, auch im Gemisch dieser beiden Solventien bevorzugt von der Komponente B solvatisiert wird.

Einige Lösungen zeigen jedoch ein davon abweichendes Verhalten. Weisen die Solvens-Solvens-Wechselwirkungen eine den Ion-Solvens-Bindungen vergleichbare Stärke auf, so kann die Selektivität des Ions für ein Lösungsmittel bei einer Änderung der Solvenszusammensetzung - und damit evtl. der Struktur des Lösungsmittels - ihr Vorzeichen wechseln. Ein Beispiel dafür ist das Gemisch Dimethylsulfoxid - Wasser, in dem verschiedene Ionen in wasserreichen Lösungen bevorzugt hydratisiert und bei hohen Dimethylsulfoxid-Konzentrationen selektiv durch die organische Komponente solvatisiert werden [10].

Die starken Wechselwirkungen zwischen Dimethylsulfoxid und Wasser finden ihren Ausdruck in einer stark negativen freien Zusatzenergie ΔG^E und einem ebenfalls negativen Entropieterm $T\Delta S^E$.

Es war das Ziel der Arbeit, die Solvatation verschiedener Ionen in Lösungsmittelgemischen zu untersuchen. Ausgehend von den Ergebnissen für das System Ag_2SO_4/DMSO-Wasser sollte festgestellt werden, ob es einen direkten Zusammenhang zwischen den Mischungseigenschaften der binären Lösungsmittelsysteme (ΔG^E, ΔH^E, $T\Delta S^E$) und der auswählenden Ionensolvatation gibt. Dazu wurden die Systeme Ag_2SO_4/Dimethylsulfoxid-Methanol, Ag_2SO_4/Dimethylsulfoxid-Chloroform, $AgClO_4$/Dimethylsulfoxid-Methanol und AgSCN/Dimethylsulfoxid-Methanol untersucht.

II. THEORETISCHER TEIL

1. Grundlagen

1.1. Solvens-Solvens-Wechselwirkungen

Reale Lösungsmittelgemische zeigen normalerweise Abweichungen vom idealen Verhalten, die auf Wechselwirkungen zwischen den Solvensmolekülen zurückgeführt werden können. Der Zusatz einer Komponente B zu einem Lösungsmittel A führt in diesen Fällen zu einer Störung oder zur Verfestigung der Struktur von A. Eine Verstärkung der Solvensstruktur kann durch Assoziatbildung zwischen A und B, z.B. über Wasserstoffbrücken- oder Dipol-Dipol-Bindungen, verursacht werden.

Während sich diese Vorgänge auf molekularer Ebene oft durch spektroskopische Methoden nachweisen lassen [11,12], äußern sie sich makroskopisch durch Änderungen der thermodynamischen und physikalischen Zusatz- oder Exzeßgrößen [6b]. Je nach dem Verlauf der thermodynamischen Zusatzfunktionen lassen sich Lösungsmittelgemische in verschiedene Gruppen unterteilen (Tab. I).

Systeme, die im Vergleich zu den reinen Komponenten energetisch begünstigt sind, weisen eine negative freie Exzeßenergie, ΔG^E, auf. Dabei kann der Verlauf der Funktionen ΔH^E und ΔS^E durchaus verschieden sein. Mehrere Möglichkeiten sind schematisch in Abb. 1 dargestellt.

Beispiele für derartige Lösungen sind die Systeme Dimethylsulfoxid (DMSO)-Wasser [14], Aceton-Chloroform [15], DMSO-Chloroform [16] (Typ 1a), DMSO-Methanol [17], N,N-Dimethylformamid (DMF)-Methanol [18] (Typ 1b) und DMF-Aceton [16] (Typ 1c).

Tabelle I

Verhalten von Lösungsmittelgemischen in Abhängigkeit vom Verlauf der Zusatzfunktionen [13]

ΔH^E	ΔG^E	$T\Delta S^E$	V^E	C_p^E	typisches Phasenverhalten
+	+	-	+		Auftreten einer oberen kritischen Mischungstemperatur (o.k.M.T.)
+,-	+	-	-	+	Auftreten einer o.k.M.T. mit Tendenz, eine geschlossene Mischungslücke zu bilden
-	+	-	-	+	Auftreten einer geschlossenen Mischungslücke
-	-	-	-	+	Vollständige Mischbarkeit

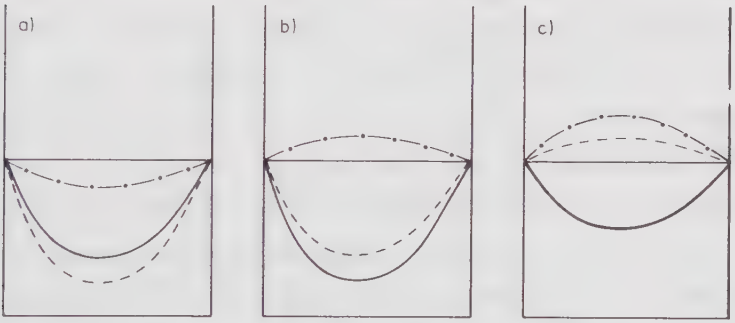

Abb. 1: Schematischer Verlauf der Funktionen ΔG^E (——), ΔH^E (---) und $T\Delta S^E$ (— · — · —) für assoziierte Solvensgemische

1.2. Solvatationsparameter

Im folgenden sollen einige der für die Solvatation von Ionen wichtigen Parameter erläutert werden.

Die Solvatation einer Substanz M in einem Lösungsmittel A ist gekennzeichnet durch die freie Solvatationsenergie ΔG_M^S:

$$\Delta G_M^S = \Delta G_{M,A} - \Delta G_{M,o} \quad , \qquad (1)$$

$\Delta G_{M,o}$: Freie Energie der Substanz M in der Gasphase,

$\Delta G_{M,A}$: Freie Energie der Substanz M im Lösungsmittel A.

Für das chemische Potential $\mu_{M,A}$ und die relative Aktivität von M in A, $a_{M,A}$ gilt:

$$\mu_{M,A} = \mu^o_{M,A} + RT \ln a_{M,A} \quad , \qquad (2)$$

wobei

$$a_{M,A} = c_M \cdot \gamma_{M,A}$$

ist. Die relative Aktivität $a_{M,A}$ bezieht sich auf einen Standardzustand bei der Konzentration $c_M = 1$ in A, für den $\gamma_{M,A}$ bei unendlicher Verdünnung eins wird.

Die Zahl der Solvensmoleküle in der Solvathülle von M wird als Solvatationszahl $n_{M,A}$ bezeichnet. Diese Größe kann für ein und dasselbe System Substanz M - Solvens A - je nach Definition - verschiedene Werte besitzen. Die i n t e g r a l e Solvatationszahl erfaßt alle durch chemische und physikalische Einflüsse mit der gelösten Substanz in Wechselwirkung stehenden Solvensmoleküle und ist deshalb immer größer als die - oft auch als K o o r d i n a t i o n s z a h l bezeichnete - Anzahl von Lösungsmittelmolekülen in der ersten Solvathülle von M.

Beim Übergang vom reinen Lösungsmittel A zu einem Gemisch aus den Solventien A und B ergeben sich weitere Parameter: Hat die Substanz M in den zwei Lösungsmitteln die gleiche relative Aktivität a_M, so ist der Unterschied in ihrem chemischen Potential gleich der Differenz der Standardpotentiale [vgl. (2)]. Dieser Unterschied entspricht der durch den Wechsel der Solva-

tation bewirkten Änderung der freien Energie, wenn ein Mol des Gelösten (M) aus dem Solvens A in das Lösungsmittel B überführt wird, und wird als die freie Überführungsenergie der Substanz M von A nach B bezeichnet:

$$\Delta G_M^t = \mu_{M,B}^o - \mu_{M,A}^o \quad . \tag{3}$$

Die relativen Aktivitäten von M in einem Lösungsmittel beziehen sich auf den Standardzustand in dem entsprechenden Solvens. Die Vorstellung von der freien Überführungsenergie ermöglicht es aber, einen gemeinsamen Standardzustand, den in A, zu definieren:

$$\begin{aligned} \mu_M &= \mu_{M,A}^o + RT \ln a_{M,A} \\ &= \mu_{M,B}^o + RT \ln a_{M,B} \quad . \end{aligned} \tag{4}$$

Damit ergibt sich aus (3) und (4):

$$\Delta G_M^t = RT(\ln a_{M,A} - \ln a_{M,B})$$

oder, mit $\ln a_{M,A} - \ln a_{M,B} = \ln \gamma_M^t$:

$$\Delta G_M^t = RT \ln \gamma_M^t \quad . \tag{5}$$

γ_M^t nennt man den Überführungs- oder Transferkoeffizienten von M. Während sich γ_M^t für eine ungeladene Substanz aus Aktivitätsmessungen, z.B. aus Flüssig-flüssig-Verteilungsexperimenten [1] oder Dampfdruckbestimmungen [2], ermitteln läßt, ist eine solche, nur auf thermodynamischen Beziehungen beruhende Berechnung für einzelne Ionen nicht möglich. In diesen Fällen kann man nur

den Transferkoeffizienten für die gesamte ionische Verbindung, $\gamma^t_{\pm}$, erhalten:

$$\ln \gamma^t_{\pm} = \frac{1}{2}(\ln \gamma^t_+ + \ln \gamma^t_-) \quad . \qquad (6)$$

Das folgt direkt aus der Unmöglichkeit, Einzelionenaktivitätskoeffizienten auf thermodynamischer Basis zu berechnen.

Um dennoch eine Aufspaltung in die weitaus wichtigeren Einzelionen-Größen zu erreichen, ist man auf außerthermodynamische Annahmen angewiesen, denen verschiedene Modellvorstellungen zugrunde liegen. Die am häufigsten angewandten sind die Folgenden:

a) Es existieren Referenzelektrolyte, bei denen Anion- und Kationbeiträge zur Überführungsenergie gleich sind; d.h. $\ln \gamma^t_+ = \ln \gamma^t_- = \frac{1}{2} \ln \gamma^t_{\pm}$ [19], z.B. Ph_4AsBPh_4.

b) Das Potential eines Redoxpaares, z.B. Ferrocen/Ferricinium$^+$ ist unabhängig vom Lösungsmittel [20,21]. Dabei muß analog gelten: $\Delta G^t_{ox} = \Delta G^t_{red}$.

c) Der Überführungskoeffizient für ein bestimmtes Ion, z.B. Rb^+, ist für alle Solvenskombinationen eins [22].

d) Die Kontaktpotentiale einer elektrochemischen Zelle mit Überführung sind unter bestimmten Voraussetzungen vernachlässigbar klein [23].

e) Die Solvatationsenergie ist eine Funktion des kristallographischen Ionenradius und verschwindet bei Extrapolation auf unendlich große Radien [24].

Ein kritischer Überblick über diese und weitere extrathermodynamische Hypothesen findet sich bei PARKER [23,25] und POPOVYCH [5].

Prinzipiell ist nur die Bestimmung eines Einzelionen-Transferkoeffizienten nötig, um entsprechende Werte für alle anderen Ionen durch Kombination zu erhalten.

Ein weiterer Unterschied zum Verhalten von Ionen in reinen Solventien ist die Erscheinung der s e l e k t i v e n Solvatation in gemischten Lösungsmitteln. Eine Substanz ist in einem solchen System dann selektiv solvatisiert, wenn sich die Zusammensetzung der Solvathülle von der Gesamtzusammensetzung der Lösungsmittelmenge unterscheidet.

Für einen binären Elektrolyten in einem Solvensgemisch aus den Komponenten A und B erhält man vier Solvatationszahlen, n_{A+}, n_{B+}, n_{A-} und n_{B-}, allgemein n_{ki}. Es ergeben sich zwei Möglichkeiten für die selektive Solvatation: Anion und Kation können bevorzugt von demselben Lösungsmittel solvatisiert sein. In diesem Fall spricht man von h o m o s e l e k t i v e r Solvatation. Oder das Anion wird stärker von der einen, das Kation selektiv durch die andere Solvenskomponente solvatisiert. Dies wird als h e t e r o s e l e k t i v e Solvatation bezeichnet.

In einigen Fällen, in denen das zuletzt genannte Verhalten sehr ausgeprägt ist, lassen sich die vier Solvatationszahlen mit Hilfe plausibler Annahmen abschätzen [27b].

Für weniger stark heteroselektiv solvatisierte Ionen läßt sich oft eine Aussage über die Zusammensetzung der Solvathülle durch die Angabe der von STREHLOW und Mitarb. [26] eingeführten Größen n^+_{ki} machen. Sie sind ein Maß für den Überschuß eines Lösungsmittels in den Solvathüllen der Ionen relativ zur Gesamtheit des Solvensgemisches und durch die Gleichungen (7) (für Solvens A) definiert:

$$n^+_{A+} = x_A\left(\frac{n_{A+}}{x_A} - \frac{n_{B+}}{x_B}\right), \qquad (7a)$$

$$n^{+}_{A-} = x_A\left(\frac{n_{A-}}{x_A} - \frac{n_{B-}}{x_B}\right). \qquad (7b)$$

1.3. Solvensüberführung

1.3.1. Elektrolytische Transportvorgänge

Bei einem Überführungsexperiment nach HITTORF, bei dem die Elektrolytlösung aus zwei Lösungsmitteln und einer selektiv solvatisierten ionischen Verbindung besteht, beobachtet man neben dem Transport des Elektrolyten auch einen für die beiden Lösungsmittel unterschiedlich starken Solvenstransport, der darauf beruht, daß die Solvathülle der im elektrischen Feld wandernden Ionen eine Solvenskomponente in einem höheren Anteil enthält, als es der Zusammensetzung des Gesamtlösungsmittels entspricht.

Die Menge des transportierten Lösungsmittels ist für ein gegebenes Solvensgemisch und unter sonst gleichen Bedingungen eine Eigenschaft des Elektrolyten und wird - analog zu den ionischen Überführungszahlen - durch die Solvensüberführungszahlen charakterisiert. Dies soll in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

Für die Bestimmung der Geschwindigkeit v_M irgendeiner Spezies M in einem System ist es notwendig, eine Bezugsgeschwindigkeit ω anzugeben. Der Fluß J_M dieser Substanz pro Zeiteinheit senkrecht zu einer Einheitsfläche, die sich mit der Geschwindigkeit ω bewegt, ist dann [7]:

$$J_M = c_M(v_M - \omega). \qquad (8)$$

Dabei ist c_M die Konzentration von M in Mol/l. Die Wahl von ω ist zunächst willkürlich. Für die Bestimmung von Solvensüber-

führungszahlen sind jedoch drei Fälle von besonderer Bedeutung:

a) $u = v_k$, die Geschwindigkeit der Gesamtmenge der Solvenskomponente k,

b) $u = v^*$, die Geschwindigkeit des freien, nicht an Ionen gebundenen Lösungsmittels und

c) $u = \bar{v}$, die mittlere molare Geschwindigkeit des Lösungsmittelgemisches.

Die ionische Überführungszahl t_i ist definiert als der Bruchteil der Gesamtstromdichte I, der auf das Ion i entfällt:

$$t_i = \frac{z_i F J_i}{I} = \frac{z_i F c_i (v_i - w)}{I} , \qquad (9)$$

F: Faraday-Konstante.

Für die Gesamtstromdichte gilt:

$$I = \sum_i z_i F J_i$$

und mit (8)

$$I = \sum_i z_i F c_i v_i , \qquad (10)$$

da wegen des Elektroneutralitätsprinzips $\sum z_i c_i = 0$ und so I unabhängig von der Referenzgeschwindigkeit ist.

Um den Transport auch ungeladener Teilchen, wie z.B. der Solvensmoleküle, darstellen zu können, hat man die allgemeineren r e d u z i e r t e n Überführungszahlen τ_k eingeführt [28].

$$\tau_k = \frac{F}{I} J_k , \qquad (11)$$

(k = Lösungsmittelkomponenten A, B, ...), d.h., τ_k stellt die pro Faraday von der Anode zur Kathode transportierten Mole der

Spezies k dar. Für die Ionen i besteht die Beziehung

$$\tau_i = \frac{t_i}{z_i} \qquad (i = +,-;\ z_i: \text{Ladung des Ions}).$$

1.3.2. WASHBURN-Überführungszahlen

Für den oben erwähnten Fall (a), daß die Referenzgeschwindigkeit die einer Solvenskomponente k ist, ergibt sich für ein System aus einem Elektrolyten und einem binären Lösungsmittelgemisch (k = A,B) mit (9) und (11)

a) für Lösungsmittel A als Referenz:

$$^{A}t_i = \frac{z_i F c_i (v_i - v_A)}{I} \quad \text{und} \quad ^{A}\tau_B = \frac{F c_B (v_B - v_A)}{I} = {}^{A}w_B \,, \tag{12}$$

b) für B als Referenz:

$$^{B}t_i = \frac{z_i F c_i (v_i - v_B)}{I} \quad \text{und} \quad ^{B}\tau_A = \frac{F c_A (v_A - v_B)}{I} = {}^{B}w_A \,. \tag{13}$$

(Die hochgestellten Indices beziehen sich auf die Solvenskomponente, die als Referenz betrachtet wird.)

Die reduzierten Überführungszahlen in diesem Bezugssystem entsprechen damit den von AGAR [29] definierten WASHBURN-Zahlen $^{B}w_A$ und $^{A}w_B$. Da I von der Referenzgeschwindigkeit unabhängig ist, folgt aus (13) weiterhin

$$\frac{^{B}w_A}{^{A}w_B} = -\frac{c_A}{c_B} = -\frac{x_A}{x_B} \,, \tag{14}$$

wenn $x_A = 1 - x_B$ der Molenbruch der Komponente A ist.

1.3.3. Die Solvensüberführung, bezogen auf das ungebundene Lösungsmittel

Wählt man die freien, nicht an Ionen koordinierten Anteile der Lösungsmittel als Bezugssystem (die entsprechenden Größen sind durch * gekennzeichnet), so nehmen (9) und (11) die Form

$$t_i^* = \frac{z_i F c_i (v_i - v^*)}{I} \qquad (15)$$

und

$$\tau_k^* = \frac{F c_k (v_k - v^*)}{I} \qquad (16)$$

an, wobei $v^* = v_k^*$ ist (k = A,B,...). t_i^* wird auch als die "wahre Überführungszahl" des Ions i bezeichnet.

Wenn n_{ki} die Zahl der Moleküle des Solvens k in der Solvathülle des Ions i ist, so gilt für die Gesamtkonzentration an k, c_k:

$$c_k = c_k^* + \sum_i n_{ki} c_i \ . \qquad (17)$$

Weiterhin ist die Geschwindigkeit des Gesamtlösungsmittels k, v_k, mit der des nicht-koordinierten verknüpft durch

$$v_k c_k = v_k^* c_k^* + \sum_i n_{ki} c_i v_i \ . \qquad (18)$$

Daraus folgt

$$c_k (v_k - v_k^*) = \sum_i n_{ki} c_i (v_i - v_k^*) \ . \qquad (19)$$

Kombiniert man diesen Ausdruck mit (15) und (16), so erhält man eine Beziehung zwischen der ionischen Überführungszahl, der reduzierten Überführungszahl des Solvens k und den Solvatationszahlen:

$$\tau_k^* = \sum_i n_{ki} \frac{t_i^*}{z_i} = n_{k+} \frac{t_+^*}{z_+} + n_{k-} \frac{t_-^*}{z_-} \equiv L_k^* \quad . \tag{20}$$

Gl. (20) zeigt, daß die reduzierte Überführungszahl gleich der sog. elektrischen Lösungsmittelüberführung [30] ist, wenn man als Bezugssystem das freie Lösungsmittel wählt. L_k^* ließe sich nur dann bestimmen, wenn n_{ki} und die wahren Überführungszahlen t_i^* aus unabhängigen Messungen bekannt wären. Dies ist jedoch ohne zusätzliche Annahmen nicht möglich.

Der Zusammenhang zwischen L_k^* und den WASHBURN-Zahlen folgt aus (16) durch Addition und Subtraktion von z.B. v_B (k = A), Umordnung und Vergleich mit (14):

$$L_B^* = \frac{c_B}{c_A} (L_A^* - {}^B w_A) \quad . \tag{21}$$

1.3.4. Die Solvensüberführungszahl Δ

Die dritte in 1.3.1. beschriebene Möglichkeit, die mittlere molare Geschwindigkeit des Lösungsmittelgemisches, $\bar{v}$, als Referenz zu wählen, führt mit (9) und (11) zu den Gleichungen (22) und (23):

$$\bar{t}_i = \frac{z_i F c_i (v_i - \bar{v})}{I} \quad , \tag{22}$$

$$\bar{\tau}_k = \frac{F c_k (v_k - \bar{v})}{I} \quad . \tag{23}$$

Dabei ist

$$\bar{v} = \frac{c_A v_A + c_B v_B}{c_A + c_B} = \frac{\sum c_k v_k}{\sum c_k} \quad . \tag{24}$$

Gl. (23) läßt sich durch Addition und Subtraktion von v^* für $k = A$ umformen zu

$$\bar{\tau}_A = \frac{c_B}{c_A + c_B} \frac{F c_A (v_A - v^*)}{I} - \frac{c_A}{c_A + c_B} \frac{F c_B (v_B - v^*)}{I} \quad ,$$

und mit (16) ergibt sich

$$\bar{\tau}_A = x_B \tau_A^* - x_A \tau_B^* = x_B L_A^* - x_A L_B^* = -\bar{\tau}_B \equiv -\Delta(B) \quad . \tag{25}$$

Die in dieser Weise definierte Solvensüberführungszahl Δ wurde von STREHLOW [26] eingeführt und stellt die Änderung der molaren Konzentration der Solvenskomponente k im Kathodenraum pro Faraday, bezogen auf die mittlere molare Geschwindigkeit des Lösungsmittelgemisches, dar. Aus (21) und (25) folgt direkt die Beziehung zwischen Δ und den WASHBURN-Zahlen:

$$\Delta = x_A {}^{A}w_B = -x_B {}^{B}w_A \tag{26}$$

und aus (20) und (25) die zu den Solvatationszahlen n_{ki}:

$$\Delta = x_A \sum_i n_{Bi} \frac{t_i^*}{z_i} - x_B \sum_i n_{Ai} \frac{t_i^*}{z_i} \quad . \tag{27}$$

Mit den Größen n_{ki}^+ aus (7) erhält man außerdem:

$$\Delta = x_A x_B \left(\frac{n_{B+}^+}{x_B} t_+^* + \frac{n_{A-}^+}{x_A} t_-^* \right) . \tag{28}$$

Eine ausführliche Darstellung dieser und weiterer Zusammenhänge findet sich bei H. SCHNEIDER [32].

1.4. Selektive Solvatation als Koordination

Die Solvatation eines Ions I in einem Gemisch aus den Solventien A und B läßt sich für den Fall, daß I bevorzugt von einer Lösungsmittelkomponente, beispielsweise B, solvatisiert wird, auch durch den für die Komplexbildung mit geladenen Liganden entwickelten Formalismus beschreiben [8,9,33].

Im folgenden wird vorausgesetzt, daß die freie Überführungsenergie ΔG^t ausschließlich durch den Unterschied zwischen den freien Koordinationsenergien $\Delta G'_A$ und $\Delta G'_B$ bestimmt wird [33]:

$$I_o + nA \overset{K^*_A}{\rightleftharpoons} IA_n \qquad \Delta G'_A = RT \ln K^*_A \ ,$$

$$I_o + nB \overset{K^*_B}{\rightleftharpoons} IB_n \qquad \Delta G'_B = RT \ln K^*_B \ ,$$

$$\Delta G^t = \Delta G'_B - \Delta G'_A = -RT \ln \frac{K^*_A}{K^*_B} \ .$$

I_o steht für das unsolvatisierte Ion I. Dabei ist:

$$K^*_A = \frac{[IA_n]}{[I_o][A]^n} \qquad (29a)$$

und

$$K^*_B = \frac{[IB_n]}{[I_o][B]^n} \ . \qquad (29b)$$

In einer Mischung aus den beiden Lösungsmitteln wird sich das Gleichgewicht

$$IA_n + nB \overset{\beta_n^*}{\rightleftharpoons} IB_n + nA \qquad (30)$$

einstellen. Da die Gleichgewichtskonstante β_n^* mit K_A^* und K_B^* durch die Beziehung

$$\beta_n^* = \frac{K_A^*}{K_B^*} = \frac{[IB_n][A]^n}{[IA_n][B]^n}$$

verbunden ist, ergibt sich für die freie Überführungsenergie

$$\Delta G^t(A \rightarrow B) = -RT \ln \beta_n^* \ .$$

So läßt sich, wenn β_n^* bekannt ist, für das Ion die freie Überführungsenergie von reinem Solvens A zu reinem Lösungsmittel B berechnen.

Erhöht man, ausgehend von einer Lösung von I in Solvens A, die Konzentration an B allmählich, so erhält man analog zu (30) die Gleichgewichte (31)

$$\begin{array}{lcl} IA_n + B & \overset{K_1^*}{\rightleftharpoons} & IA_{n-1}B + A \\ IA_{n-1} + B & \overset{K_2^*}{\rightleftharpoons} & IA_{n-2}B_2 + A \\ \vdots & & \vdots \\ IAB_{n-1} & \overset{K_n^*}{\rightleftharpoons} & IB_n + A \end{array} \qquad (31)$$

und, für die Bruttoreaktion:

$$IA_n + iB \overset{\beta_i^*}{\rightleftharpoons} IA_{n-i}B_i + iA \ .$$

Daraus folgt:

$$\beta_i^* = \frac{[IA_{n-i}B_i][A]^i}{[IA_n][B]^i} \qquad \text{und} \qquad \beta_i^* = \prod_{j=1}^{i} K_j^* \,. \tag{32}$$

In Gl. (32) gehen die Aktivitätskoeffizienten der Lösungsmittel A und B ein. COX und Mitarb. [33] fanden, daß deren Einfluß dann besonders klein ist, wenn man als Konzentrationsparameter die dimensionslosen Volumenbrüche φ_A und φ_B einsetzt. Sie zeigten, daß ΔG^t für die Überführung des Ions I von reinem Lösungsmittel A zu einem Gemisch aus A und B mit der Zusammensetzung φ_A durch den Ausdruck

$$\Delta G^t = -nRT \ln \varphi_A - RT \ln \left[1 + \sum_{i=1}^{n} \beta_i \left(\frac{\varphi_B}{\varphi_A} \right)^i \right] \tag{33}$$

gegeben ist. Dabei ist die Beziehung zwischen β_i^* und β_i durch die Gleichung

$$\beta_i = \beta_i^* \frac{[B]^i}{[A]^i} \frac{\varphi_A^i}{\varphi_B^i}$$

festgelegt. Eine analoge Beziehung für den Molenbruch als Konzentrationsparameter wurde von COVINGTON [9] abgeleitet.

Sind die individuellen oder die Bruttobildungskonstanten für die verschiedenen Spezies $IA_{n-i}B_i$ bekannt, so läßt sich mit (33) der Verlauf von ΔG^t in Abhängigkeit von der Solvenszusammensetzung berechnen.

Abgesehen vom Meßfehler ist die Unsicherheit der nach diesem Verfahren ermittelten freien Überführungsenergien durch den Anteil der elektrostatischen Wechselwirkungen des Ions mit Mole-

külen außerhalb der ersten Solvathülle gegeben. Für Systeme mit Solventien annähernd gleicher Dielektrizitätskonstante, in denen außerdem aufgrund der großen Radien die solvatisierten Ionen nur eine geringe Ladungsdichte aufweisen, ist dieser durch die BORNsche Gleichung berechenbare Anteil nur klein.

Wenn die Konstanten β_i bekannt sind, läßt sich auch in Lösungsmittelgemischen die Zusammensetzung der ersten Solvathülle berechnen. Die durchschnittliche Anzahl n_B der an I koordinierten Moleküle des Lösungsmittels B ist

$$n_B = \frac{[IA_{n-1}B] + 2[IA_{n-2}B_2] + \ldots + n[IB_n]}{C_I} .$$

Die Konzentrationen der Spezies $IA_{n-i}B_i$ lassen sich mit (32) ersetzen durch $\sum_i \beta_i [IA_n](\varphi_B/\varphi_A)^i$

$$n_B = \frac{[IA_n] \sum_{i=1}^{n} i\,\beta_i\,(\varphi_B/\varphi_A)^i}{C_I} .$$

Da wegen

$$[IA_n] + [IA_{n-1}B] + \ldots [IB_n] = C_I$$

und (32)

$$[IA_n] = C_I\left[1 + \sum_{i=1}^{n} \beta_i \left(\frac{\varphi_B}{\varphi_A}\right)^i\right]^{-1} \quad \text{ist,}$$

folgt für n_B:

$$n_B = \frac{\sum_{i=1}^{n} i\,\beta_i\,(\varphi_B/\varphi_A)^i}{\sum_{i=1}^{n} \beta_i\,(\varphi_B/\varphi_A)^i} . \qquad (34)$$

Für die Zusammensetzung der Solvathülle ergibt sich dann:

$$\frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n} .$$

Der Ausdruck (34) entspricht der Bildungsfunktion $\bar{n}$, die Größe n_B/n dem Bildungsgrad α in der Behandlung der Komplexbildung (siehe z.B. SCHLÄFER [34]).

Über die so berechneten Solvatationszahlen sind dann auch die Lösungsmittelüberführungszahlen Δ und w mit den Gleichgewichtskonstanten und dadurch mit der freien Überführungsenergie ΔG^t verknüpft [vgl. (26) und (28)]:

$$w_B = \frac{\Delta(B)}{x_A} = \frac{x_A n_{B+} - x_B n_{A+}}{x_A} t_+ - \frac{x_A n_{B-} + x_B n_{A-}}{x_A} t_-$$

$$= t_+ \frac{x_A \sum_{i=1}^{n+} i\, \beta_i^+ \left(\frac{x_B}{x_A}\right)^i - x_B \left[n_+ + \sum_{i=1}^{n+} (n_+ - i)\, \beta_i^+ \left(\frac{x_B}{x_A}\right)^i\right]}{x_A \left[1 + \sum_{i=1}^{n+} \beta_i \left(\frac{x_B}{x_A}\right)^i\right]}$$

$$- t_- \frac{x_A \sum_{j=1}^{n-} j\, \beta_j^- \left(\frac{x_B}{x_A}\right)^j - x_B \left[n_- + \sum_{j=1}^{n-} (n_- - j)\, \beta_j^- \left(\frac{x_B}{x_A}\right)^j\right]}{x_A \left[1 + \sum_{j=1}^{n-} \beta_j^- \left(\frac{x_B}{x_A}\right)^j\right]} . \qquad (35)$$

Einfache Beziehungen ergeben sich beispielsweise für die Grenzwerte der WASHBURN-Zahlen in den reinen Solvenskomponenten. Für den Grenzübergang $x_B \rightarrow 1$ erhält man, nach getrennter Differentiation der Zähler und Nenner von (35):

$$\lim_{x_B \to 1} w_B = t_+ \frac{n_+ K_n^+ - 1}{K_n^+} - t_- \frac{n_- K_n^- - 1}{K_n^-} \qquad (36a)$$

oder, da $K_n^+ = \beta_n^+ / \beta_{n-1}^+$ und $K_n^- = \beta_n^- / \beta_{n-1}^-$ ist:

$$\lim_{x_B \to 1} w_B = t_+ \frac{n_+ \beta_n^+ - \beta_{n-1}^+}{\beta_n^+} - t_- \frac{n_- \beta_n^- - \beta_{n-1}^-}{\beta_n^-} \; . \qquad (36b)$$

Für den Übergang zu reinem Solvens A ergibt sich:

$$\lim_{x_B \to 0} w_A = - t_+ (K_1^+ - n_+) + t_- (K_1^- - n_-) \; ,$$

da $K_1 = \beta_1$.

2. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Solvatationsparameter

2.1. Freie Überführungsenergien aus Löslichkeitsmessungen

Die Bestimmung der Transferkoeffizienten für die Überführung einer ionischen Verbindung, z.B. eines 1:1-Elektrolyten i aus dem reinen Lösungsmittel A in ein Solvensgemisch M läßt sich dann leicht durchführen, wenn sein chemisches Potential in beiden Lösungen gleich ist

$$(\mu_i)_A = (\mu_i)_M \; .$$

Dann folgt aus Gl. (5), daß der Transferkoeffizient gleich dem Verhältnis der relativen Aktivitäten ist:

$$\gamma_{\pm} = \frac{(a_i)_A}{(a_i)_M} = \frac{(c_i f_i)_A}{(c_i f_i)_M} \; . \qquad (37)$$

Die notwendige Einstellung gleichen chemischen Potentials erreicht man bei Elektrolyten, die eine ausreichend geringe Löslichkeit aufweisen, durch Sättigung [40]. Ist S die Löslichkeit des Elektrolyten i, der keine festen Solvate bilden darf, so folgt für diesen Fall aus Gl. (37), daß der Überführungskoeffizient dem Verhältnis der Sättigungsaktivitäten entspricht

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+\gamma_-)^{1/2} = \frac{(a_i^s)_A}{(a_i^s)_M} = \frac{(S_i f_i)_A}{(S_i f_i)_M} \quad . \tag{38}$$

Kennt man also die (thermodynamischen) Löslichkeitsprodukte K_i^s im Ausgangslösungsmittel und in den Solvensgemischen, so lassen sich die Transferkoeffizienten und damit die freien Überführungsenergien bestimmen

$$\Delta G_i^t = \Delta G_+^t + \Delta G_-^t = RT \ln \frac{(K_i^s)_A}{(K_i^s)_M} \quad . \tag{39}$$

2.2. Kernmagnetische Resonanz (NMR)

Da es mit der Methode der kernmagnetischen Resonanz möglich ist, zwischen Molekülen, die sich in verschiedenen chemischen Umgebungen befinden, zu differenzieren, wurde diese Technik zunehmend auch auf das Studium von Solvatations-Phänomenen angewendet und hat auf diesem Gebiet Ergebnisse geliefert, die mit anderen Verfahren nicht zu erhalten sind.

Bei der Untersuchung der Ionensolvatation durch die NMR-Spektroskopie lassen sich zwei Arten von Messungen unterscheiden. Es werden beobachtet:

a) die chemische Verschiebung des Kerns des Zentralions

selbst und eventuelle Spin-Spin-Kopplungen mit Kernen der Solvensmoleküle [35],

b) die chemischen Verschiebungen von Kernen der Lösungsmittel und, wenn möglich, Spin-Spin-Wechselwirkungen mit dem Zentralion [36].

Für einige Systeme lassen sich durch Kombination beider Methoden die jeweiligen Ergebnisse überprüfen.

So erhält man beispielsweise bei Messungen an Lösungen von Aluminiumperchlorat in DMF-DMSO-Gemischen im ^{27}Al-Spektrum getrennte Signale für die verschiedenen Al^{3+}-Solvens-Komplexe. Aus Zahl und Intensität der Linien lassen sich die relativen Konzentrationen der Spezies $[Al(DMSO)_{n-i}(DMF)_i]^{3+}$ und deren Stabilitätskonstanten berechnen [37]. Im Protonenspektrum treten getrennte Linien für freie und koordinierte Lösungsmittelmoleküle auf, aus deren Flächenverhältnissen sich die Zusammensetzung der Solvathülle gleichfalls ermitteln läßt.

Die Beobachtung getrennter Signale für koordiniertes und freies Solvens ist jedoch nur dann möglich, wenn der Austausch der Lösungsmittelmoleküle zwischen der Solvathülle und der Masse des Solvens langsam erfolgt, d.h., wenn die Lebensdauer der Moleküle in der Solvathülle größer als ca. 10^{-2} sec ist. Bei einer Beschleunigung der Austauschkinetik rücken die getrennten Signale aufeinander zu und verschmelzen schließlich zu einer Linie. Bezieht man die Verschiebung des aus einer solchen schnellen Kinetik resultierenden Signals auf die des Lösungsmittels ohne Elektrolyten und nennt man diese Differenz δ, so kann man annehmen, daß sich δ aus drei Anteilen zusammensetzt:

$$\delta = p^+\delta^+ + p^-\delta^- + p^o\delta^o \quad .$$

Dabei sind p^+, p^- und p^o die Bruchteile, δ^+, δ^- und δ^o die chemischen Verschiebungen des Solvens in der Solvathülle des Kations, des Anions bzw. in der Masse des Lösungsmittels. δ^o ist für verdünnte Elektrolytlösungen näherungsweise die chemische Verschiebung des reinen Solvens, also null.

Für Lösungen eines Elektrolyten in einem Solvensgemisch, in dem z.B. das Kation bevorzugt von einer der Komponenten (A) solvatisiert ist, während das Gegenion nur schwache Wechselwirkungen mit dieser Komponente aufweist, erhält man auf diese Weise auch dann Information über die Solvatationszahl des Ions, wenn die Austauschkinetik schnell ist. Stellt man nämlich die Änderung von δ als Funktion des Verhältnisses R der Konzentration von A zu der des Ions dar, so erfolgt in diesen Fällen an der Stelle, an der R ungefähr gleich der Solvatationszahl ist, eine deutliche Änderung des Kurvenverlaufs [38].

Auf diesem Wege wurden Solvatationszahlen auch für viele einwertige Ionen in gemischten Lösungsmitteln bestimmt.

2.3. Solvensüberführungszahlen aus EMK-Messungen

Die in 1.3.1. erwähnten HITTORF-Experimente zur Bestimmung der Solvensüberführung, bei denen man die Änderungen in der Zusammensetzung der Lösungen in den Elektrodenräumen mißt, sind gewöhnlich nur mit konzentrierten Elektrolytlösungen durchzuführen. Um ausreichend große Änderungen der Lösungsmittelzusammensetzung in den Elektrodenräumen zu erzielen, muß die Elektrolysezeit sehr lang sein. Das führt zu systematischen Fehlern durch Diffusions- und Konvektionsvorgänge.

Eine Methode, die die Bestimmung der Solvensüberführungszahlen auch in verdünnten Elektrolytlösungen ermöglicht, beruht

auf der Messung der EMK bestimmter elektrochemischer Zellen.

Die EMK der Zelle I, einer Konzentrationszelle mit Überführung,

$$\mathrm{M} \left| \begin{array}{c|c} \mathrm{MX}\ (a_{\pm}') & \mathrm{MX}\ (a_{\pm}'') \\ \hline \mathrm{A,B}\ (a_A', a_B') & \mathrm{A,B}\ (a_A'', a_B'') \end{array} \right| \mathrm{M} \qquad \text{(I)}$$

(A,B: Lösungsmittelkomponenten) ist, analog zu der von SCATCHARD abgeleiteten Gleichung [41], durch den Ausdruck (40) gegeben:

$$\Delta E = \frac{RT}{F}\left[\ln a_{\pm}'' - \ln a_{\pm}' - \int_{a''}^{a'} \sum_k \tau_k \, d \ln a_k \right] . \qquad (40)$$

Die Markierungen " und ' beziehen sich auf die rechte bzw. linke Halbzelle; $a_{\pm}'$ und $a_{\pm}''$ sind die Aktivitäten des an der Elektrodenreaktion teilnehmenden Ions, bezogen auf denselben Standardzustand, τ_k die reduzierten Überführungszahlen aller Spezies und a_k die Aktivitäten, bezogen auf die reinen Komponenten k.

FEAKINS und Mitarb. [42] benutzten derartige Konzentrationszellen, um WASHBURN-Zahlen für verschiedene ionische Verbindungen zu bestimmen. Von C. WAGNER [31] wurde eine Variante vorgeschlagen, um aus EMK-Messungen die Solvenstransportzahl Δ zu ermitteln: Sättigt man die Lösungsmittelgemische in den beiden Halbzellen von I, die sich in ihrer Zusammensetzung nur wenig unterscheiden sollen, mit einem schwer-löslichen Salz MX, z.B. einem Silberhalogenid (M = Ag), so ist dessen chemisches Potential in beiden Zellhälften gleich. Trotzdem läßt sich eine EMK messen, die ihre Ursache in der Differenz der chemischen Potentiale der Solventien hat und die bei einer Elektrolyse dem Trans-

port von Δ Molen einer Solvenskomponente pro Faraday in den Kathodenraum entspricht.

Bezieht man den Transport des Lösungsmittels B auf die mittlere molare Geschwindigkeit $\bar{v}$ des Lösungsmittelgemisches als Referenz, so ist Δ die reduzierte Überführungszahl von B [s. Gl. (25)].

Aus (40) folgt:

$$\Delta E = \frac{RT}{F}\Big[\ln a_+'' - \ln a_+' - \int_{a'}^{a''}\left(\bar{t}_+ \, d\ln a_+ - \bar{t}_- \, d\ln a_- + \bar{\tau}_A \, d\ln a_A + \bar{\tau}_B \, d\ln a_B\right)\Big] \quad (41)$$

Die Differenz $\ln a_+'' - \ln a_+'$ läßt sich ersetzen durch das Integral für den Übergang von der linken zur rechten Zellhälfte

$$\ln a_+'' - \ln a_+' = \int_{a'}^{a''} d\ln a_+ \; .$$

Weiterhin ergibt sich mit $\bar{t}_- = 1 - \bar{t}_+$ und $a_+ = a_- = a_\pm$ für (41):

$$\Delta E = \frac{RT}{F} 2 \int_{a_\pm'}^{a_\pm''} \bar{t}_+ \, d\ln a_\pm - \frac{RT}{F}\int_{a'}^{a''}(\bar{\tau}_A \, d\ln a_A + \bar{\tau}_B \, d\ln a_B) \; . \quad (42)$$

Für gesättigte Lösungen ist der erste Term in (42) null. Mit dem zweiten ergibt sich, da $\Delta = \bar{\tau}_B = -\bar{\tau}_A$ und außerdem nach GIBBS-DUHEM $x_A d\mu_A = -x_B d\mu_B$ oder $d\mu_A = -(x_B/1-x_B)\, d\mu_B$ ist:

$$\Delta E = -\frac{RT}{F} \int_{a_B'}^{a_B''} \frac{\Delta}{1-x_B} \, d \ln a_B \, . \qquad (43)$$

Für kleine Molenbruchdifferenzen von B, $x_B'' - x_B'$, kann man die Integration durch Mittelwertbildung ersetzen. Drückt man weiterhin die Aktivität des Solvens B durch seinen Aktivitätskoeffizienten und Molenbruch aus,

$$d \ln a_B = d \ln x_B + d \ln f_B \, ,$$

so ergibt sich die EMK der WAGNERschen Zelle zu

$$\Delta E = -\frac{RT}{F} \Delta \frac{x_B'' - x_B'}{(1 - x_B)\, x_B} \left(1 + \frac{\partial \ln f_B}{\partial \ln x_B}\right) \qquad (44)$$

mit

$$x_B = \frac{1}{2} (x_B'' + x_B') \, .$$

3. Die untersuchten Systeme

3.1. Lösungsmittel

Von den Solvensgemischen, die, wie im ersten Abschnitt erwähnt wurde, wegen der starken Wechselwirkungen zwischen den Komponenten von Interesse sind, wurden die Systeme DMSO-Methanol und DMSO-Chloroform als Lösungsmittel für die Untersuchung der Ionensolvatation eingesetzt.

Da protische Lösungsmittel, wie Methanol und Chloroform, wegen ihrer Fähigkeit, Wasserstoffbrücken auszubilden, bevorzugt Anionen solvatisieren und ein dipolares, aprotisches Solvens hoher Nucleophilie, wie DMSO, sich gut an Kationen koordi-

niert, sollte in diesen Gemischen die heteroselektive Solvatation zudem besonders begünstigt sein. Einige physikalische Eigenschaften der reinen Solventien sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Einige physikalische Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel

	DMSO	Methanol	Chloroform
Molgewicht	78,13	32,04	119,39
Dichte (25°C)	1,0958	0,787	1,4832
Viskosität	2,0 cP[a]	0,545 cP[a]	0,57 cP[b]
Dampfdruck	0,58 Torr[a] 0,37 Torr[b]	96,4 Torr[b]	196,8 Torr[a]
Dielektrizitätskonstante	46,6	32,8	4,72
Dipol-Moment	3,9 D	1,688 D	1,18 D
Molekülgröße	3,8 Å		

a) bei 25°C b) bei 20°C

3.1.1. DMSO-Methanol

In reinem Methanol sind die Lösungsmittelmoleküle ausgedehnt über Wasserstoffbrücken vernetzt, während in DMSO die Bildung von weniger weitreichenden Assoziaten über Schwefel-Sauerstoff-Wechselwirkungen erfolgt [12]. Die Analyse von Infrarot-Spektren der Mischungen beider Solventien [11] zeigt, daß Wasserstoffbrückenbindungen vom Proton des Methanols zum Sauerstoff des DMSO existieren. Dieses Verhalten beeinflußt auch die chemischen Verschiebungen der Lösungsmittelsignale im ^{1}H-NMR-

Spektrum, wie aus den von DRINKARD und KIVELSON [43] und ebenfalls aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen deutlich hervorgeht. Besonders auffällig ist der lineare Verlauf der chemischen Verschiebung der DMSO- bzw. der Methanol-Methylprotonen, der eine Änderung der Steigung bei einem Molenbruch von $x_{DMSO} \approx 0{,}6$ aufweist (Abb. 2); dies deutet auf die Bildung stöchiometrischer Molekelaggregate (Methanol:DMSO = 2:1) hin.

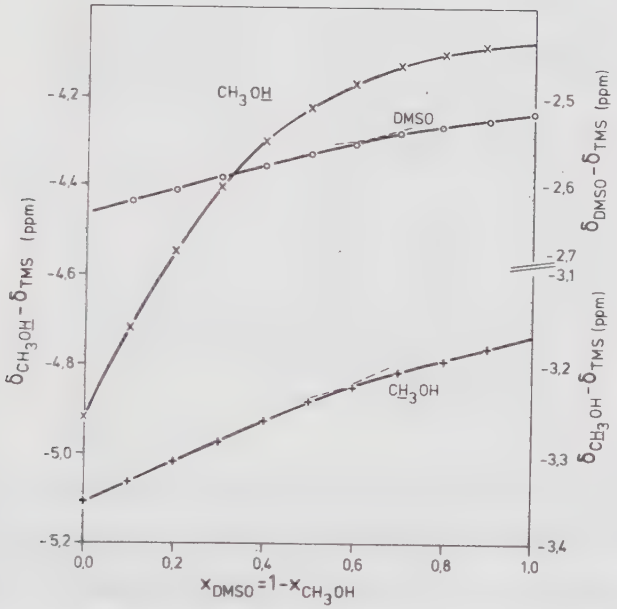

Abb. 2: Chemische Verschiebungen der Protonen in DMSO-Methanol-Gemischen, bezogen auf TMS

LINDBERG [44] folgerte aus dem Verlauf des Exzeß-Rheochors und der Viskosität, daß bei der Zugabe von DMSO zu Methanol die vernetzte Struktur des Alkohols zugunsten von Assoziaten mit den DMSO-Molekülen aufgelöst wird. Diese Annahme wird auch durch

den Verlauf der Zusatzentropie gestützt, die für das System positive Werte annimmt. Tabelle III bietet eine Übersicht über einige Exzeßgrößen des Lösungsmittelgemisches. Die angegebenen Werte stellen Extrema der entsprechenden Funktionen dar.

Tabelle III

Ausgewählte Exzeßgrößen der Systeme DMSO-Methanol und DMSO-Chloroform

	DMSO-Methanol	DMSO-Chloroform
ΔG^E	-800 J/mol [17]	- 977 J/mol [16a]
ΔH^E	-400 J/mol [45]	-2960 J/mol [16b]
$T\Delta S^E$	+380 J/mol [45]	-1983 J/mol a)
η^E	- 0,23 cP [46]	--
$[R]_\eta^E$	- 1,14 [44]	+ 1,59 [44]
d^E	+ 0,056 [44]	--

η: Viskosität, d: Dichte, $[R]_\eta$: Rheochor, E: Exzeß; a) berechnet nach Daten von PHILIPPE und Mitarb. [16]

3.1.2. DMSO-Chloroform

Ebenso wie Methanol ist Chloroform in flüssiger Phase durch ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen gekennzeichnet [47]. Diese scheinen auch in Gegenwart von geringen Mengen an DMSO fortzubestehen [44]. Darin ist das System dem Gemisch aus DMSO und Wasser vergleichbar [14]. Außerdem ist ebenso wie dort die Exzeßentropie negativ, und der Zusatzrheochor durchläuft ein Maximum (vgl. Tabelle III). Die Assoziatbildung mit DMSO erfolgt auch hier über das Chloroformproton und den Sauerstoff. Sie ist so stark, daß sich die Bildungskonstanten für die 1:1- und 1:2-

Aggregate berechnen lassen [16b].

3.2. Elektrolyte

Als Elektrolyte wurden die Silbersalze Ag_2SO_4, AgSCN und $AgClO_4$ eingesetzt. Das Silberion ist zur Untersuchung von Solvatationsvorgängen besonders gut geeignet, da es durch seine Eigenschaft als mittelstarke LEWIS-Säure zwischen Lösungsmitteln unterschiedlicher Nucleophilie oder Donizität [48] stärker differenziert als viele andere Kationen und da sein Verhalten wegen der Vielzahl nur wenig löslicher Salze und der Reversibilität des Redoxpaares Ag^0/Ag^+ in einer Anzahl organischer Solventien durch verschiedene Meßverfahren zu bestimmen ist.

Die Anionen Sulfat und Thiocyanat sollten sich hinsichtlich ihrer Solvatation deutlich unterscheiden. Während das Sulfation als "harte" Base (im PEARSONschen Sinn) vor allem durch protische Lösungsmittel solvatisiert wird, sollten beim Thiocyanat aufgrund der dem Jodidion vergleichbaren Größe und Polarisierbarkeit auch Wechselwirkungen mit dipolaren aprotischen Solventien möglich sein. Wegen der größeren Löslichkeit, seinem Verhalten als starker Elektrolyt in den verwendeten Lösungsmitteln [49,50] und der Tatsache, daß das Perchloration in den meisten Solventien keine spezifische Solvatation zeigt [25], wurde $AgClO_4$ für NMR-Messungen eingesetzt.

4. Resultate und Diskussion

4.1. Das System Ag_2SO_4/DMSO-Chloroform

Die Solvensüberführungszahlen Δ wurden nach der in Abschnitt 2.3. beschriebenen Methode bestimmt. Dazu wurde die EMK der Zelle II gemessen. Die Halbzellen enthielten gesättigte Lösungen

von Silbersulfat in Solvensgemischen, die sich um 0,1 Molenbruch-einheiten unterschieden.

$$\mathrm{Ag}\left|\begin{array}{c|c|c} \mathrm{Ag^+,SO_4^{2-}} & \mathrm{Ag^+,SO_4^{2-}} & \\ \mathrm{CHCl_3\text{-}D}\ (x_D') & \mathrm{CHCl_3\text{-}D}\ (x_D'') & \mathrm{Ag} \\ (\mathrm{Ag_2SO_4})_s & (\mathrm{Ag_2SO_4})_s & \end{array}\right| \qquad \text{(II)}$$

(D = DMSO)

Silbersulfat bildet weder mit Chloroform noch mit DMSO feste Solvate, so daß der Zusammenhang zwischen der gemessenen EMK und Δ durch Gl. (44) gegeben ist.

Mit der angegebenen Molenbruchdifferenz ergaben sich EMK-Werte bis zu 41 mV, die im Bereich höherer DMSO-Konzentrationen gut reproduzierbar waren ($\pm$ 3 mV). Bei Molenbrüchen von DMSO zwischen 0,0 und 0,2 wurden die Potentialschwankungen, offenbar wegen des stark erhöhten Innenwiderstandes der Zelle, so groß, daß die EMK-Werte nicht zur Berechnung von Δ verwendet wurden.

Die Korrektur für das nicht-ideale Verhalten der Lösungen wurde durch Einsetzen der von PHILIPPE und Mitarb. [16a] ermittelten Aktivitätskoeffizienten für DMSO in Gl. (44) durchgeführt. Der Verlauf von Δ ist in Abb. 3 graphisch dargestellt. Δ weist ein Maximum von 2,42 $\pm$ 0,14 bei einem Molenbruch von x_{DMSO} = 0,62 auf.

Die übrigen Werte und Meßdaten sind in Tabelle IV zusammengestellt. Die Form der Δ-Kurve zeigt, daß über den gesamten Molenbruchbereich eine selektive Solvatation des Kations mit DMSO vorliegt. Obwohl der Maximalwert von 2,4 kleiner ist als die entsprechenden Daten in Systemen wie Ag_2SO_4/DMSO-Wasser [10]

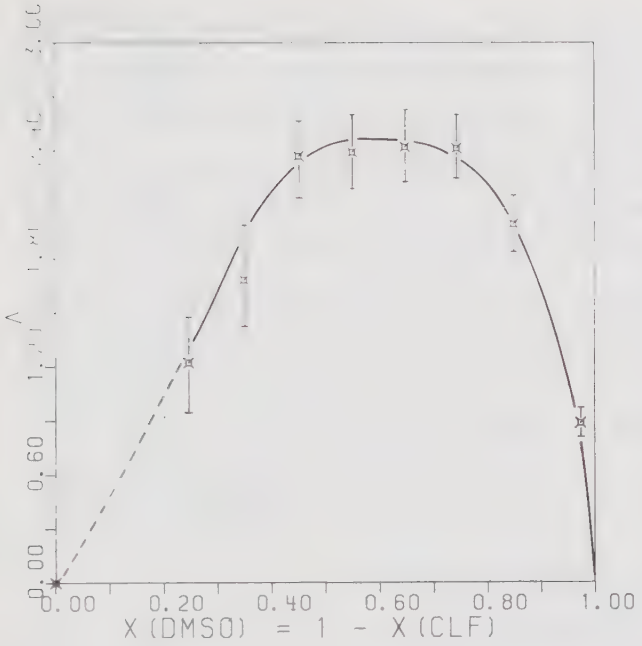

Abb. 3

Die Solvensüberführungszahl Δ für Ag_2SO_4 in DMSO-Chloroform-Mischungen bei 25°C

Tabelle IV

EMK-Daten und Solvensüberführungszahl Δ für das System Ag_2SO_4/DMSO-Chloroform

x_{DMSO}	f_{DMSO} a)	ΔE [mV]	Δ
0,00	0,116	---	0,00
0,25	0,424	30,1 ± 4	1,22 ± 0,16
0,35	0,515	34,3 ± 3	1,68 ± 0,15
0,45	0,763	40,9 ± 3	2,37 ± 0,17
0,55	0,894	38,5 ± 2	2,39 ± 0,12
0,65	0,981	35,6 ± 2	2,42 ± 0,14
0,75	1,001	33,7 ± 2	2,41 ± 0,14
0,85	1,001	36,0 ± 2	1,99 ± 0,11
0,97	1,005	38,5 ± 2	0,89 ± 0,05
1,00	1,000	---	0,00

a) aus [16a]

oder Acetonitril-Wasser [27], ist die Amplitude des Effekts mit großer Wahrscheinlichkeit dem heteroselektiven Verhalten des Salzes zuzuschreiben. Der erwähnte hohe Innenwiderstand der Zelle bei niedrigen DMSO-Gehalten läßt sich durch die kleine Dielektrizitätskonstante (siehe Tab. II) und die damit verbundene geringe Löslichkeit des Silbersulfats erklären. Außerdem muß bei hohen Chloroformkonzentrationen mit einer Assoziation des Elektrolyten gerechnet werden; dadurch wären die Voraussetzungen für die Anwendung der Gl. (44) nicht mehr gegeben. Eine Störung durch die Zersetzung des Chloroforms kann in diesen Konzentrationsbereichen ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Der entsprechende Teil der Kurve (Abb. 3) ist gestrichelt gezeichnet.

4.2. Das System Ag_2SO_4/DMSO-Methanol

4.2.1. Überführungsenergien

Die Löslichkeit des Salzes wurde durch Sättigen des jeweiligen Solvensgemisches und, nach Abtrennung nicht gelösten Sulfats, durch potentiometrische Titration des gelösten Silbers mit Kaliumjodid bestimmt.

Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der Löslichkeit S von der Solvenszusammensetzung. Das Löslichkeitsprodukt des Salzes ist, da Silbersulfat ein 2:1-Elektrolyt ist, gegeben durch

$$K_s = 4 S^3 f_{\pm}^3 \quad . \tag{45}$$

Die mittleren Aktivitätskoeffizienten des Silbersulfats, $f_{\pm}$, lassen sich aus der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung für verdünnte Lösungen ermitteln. Die Änderung der Dielektrizitätskonstante in den Lösungsmittelgemischen wurde durch Einsetzen der von SZMANT und

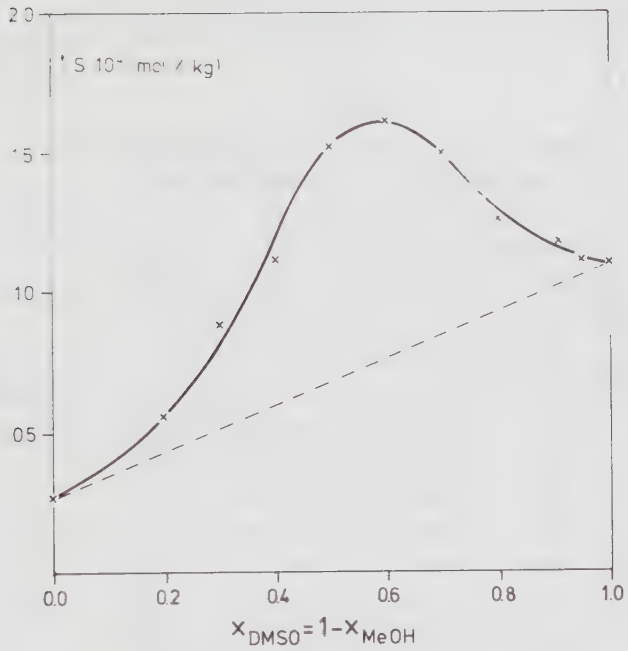

Abb. 4: Löslichkeit von Ag_2SO_4 in DMSO-Methanolgemischen bei 25°C

ROMÁN [51] bestimmten Werte berücksichtigt.

Aus dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte des Ag_2SO_4 in Solvensgemischen verschiedener Zusammensetzung konnten dann, nach Gl. (39), direkt die freien Überführungsenergien aus reinem Methanol in die jeweiligen Mischungen berechnet werden. Die Überführungsenergie des Salzes setzt sich in diesem Fall zusammen aus

$$2\,\Delta G_+^t + \Delta G_-^t = \Delta G^t\,(Ag_2SO_4)\ . \qquad (46)$$

Da der Verlauf des Transferkoeffizienten für das Silberion in diesem System aus der Literatur bekannt war [52], konnte die

freie Überführungsenergie für das Sulfation aus (46) bestimmt werden. Tabelle V faßt die entsprechenden Daten zusammen.

Tabelle V

Löslichkeiten und freie Überführungsenergien im System Ag_2SO_4/DMSO-Methanol

x_{DMSO}	$S \cdot 10^4$ (mol/kg)	ΔG_s^t (kJ/mol)	ΔG_+^t (kJ/mol)	ΔG_-^t (kJ/mol)	$-\lg \gamma_-^t$ a)
0,00	0,26	0,0	0,0	0,0	
0,20	0,56	- 5,53	-11,9	18,3	2,12
0,30	0,89	- 8,92	-16,4	23,9	2,88
0,40	1,11	-10,58	-20,4	30,2	3,59
0,50	1,52	-12,86	-23,2	33,5	4,06
0,60	1,61	-13,29	-25,5	37,7	4,47
0,70	1,50	-12,77	-27,5	42,2	4,82
0,80	1,26	-11,54	-28,9	46,3	5,06
0,90	1,18	-11,03	-30,5	50,0	5,35
0,95	1,11	-10,59	-30,9	51,2	5,41
1,00	1,03	-10,07	-31,2	52,3	5,47

a) Werte aus Daten von COURTOT-COUPEZ u. Mitarb. [52]

Die außerthermodynamische Annahme, die in diesem Falle benutzt wurde, ist die Ferrocen/Ferricinium-Hypothese [20]. Obwohl die Gültigkeit dieser Annahme mehrfach in Frage gestellt wurde [53,54] - es ergeben sich vor allem in wäßrigen Lösungsmittelgemischen Abweichungen von den Ergebnissen anderer Verfahren -, zeigt ein Vergleich mit den Resultaten unabhängiger Messungen der freien Überführungsenergie zwischen den reinen Komponenten, die in Abb. 5 markiert sind, daß für den Übergang von Methanol zu DMSO die Werte gut übereinstimmen.

Die heteroselektive Solvatation des Salzes in den Gemischen

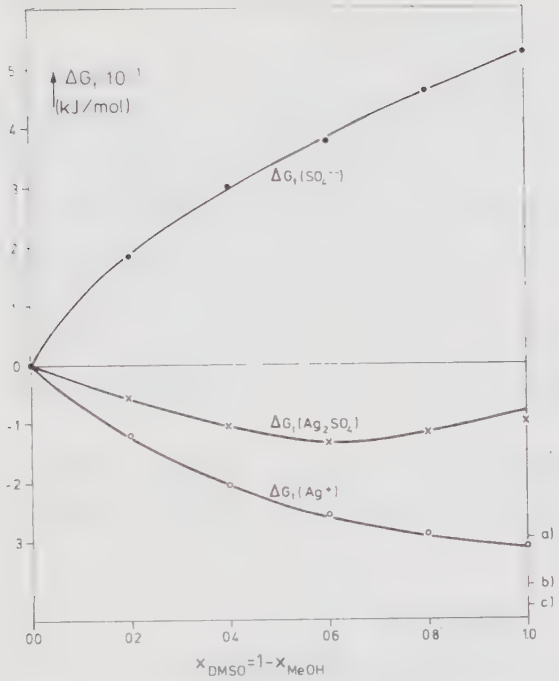

Abb. 5

Freie Überführungsenergien von Ag_2SO_4 und den Ionen Ag^+ und SO_4^{2-} in DMSO-Methanol bei 25°C. Zusätzliche Werte wurden bestimmt von a) NELSON et al. [55a], b) PARKER et al. [24] und c) KOLTHOFF et al. [54]

geht aus den in dieser Weise ermittelten freien Überführungsenergien der einzelnen Ionen deutlich hervor. Sie ist mit dem Verlauf der Löslichkeit des Silbersulfats vereinbar, die beim Molenbruch x_{DMSO} = 0,6 ein Maximum aufweist (Abb. 4): Im Bereich der Mischungen besteht für jedes Ion die Möglichkeit, mit der Lösungsmittelkomponente in Wechselwirkung zu treten, von der es am besten solvatisiert wird. Dadurch nimmt die Löslichkeit im Vergleich zu der in den reinen Solventien zu.

Der Wert für ΔG_-^+ (M → D) von 52,4 kJ/mol zeigt die starke Solvatation des Sulfations durch das protische Lösungsmittel Methanol.

4.2.2. Solvensüberführungszahlen

Die Solvensüberführungszahl Δ wurde ebenso wie für das System Ag_2SO_4/DMSO-Chloroform aus Potentialmessungen an einem galvanischen Element mit gesättigten Elektrolytlösungen bestimmt.

Für Molenbruchdifferenzen von 0,1 zwischen den Lösungen in den beiden Halbzellen erhält man EMK-Werte von 7 bis 30 mV mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm$ 2 mV. Aus diesen Daten wurden die Δ-Werte mit Gl. (44) errechnet. Die Korrektur für die Aktivität des DMSO erfolgte in diesem Fall mit Daten von QUITZSCH und Mitarb. [17].

Analog zu der Beziehung (26) erhält man, ausgehend von Δ, die WASHBURN-Zahlen für DMSO, bezogen auf Methanol als Referenz (vgl. Tabelle VI),

Tabelle VI

EMK-Daten und Solvensüberführungszahlen im System Ag_2SO_4/DMSO-Methanol

x_{DMSO}	E (mV)	Δ	w_{DMSO}
0,07	- 7,4	0,3	0,37
0,15	-14,5	0,6	0,67
0,25	-28,7	1,3	1,68
0,35	-30,3	1,6	2,50
0,45	-26,6	1,5	2,69
0,55	-28,7	1,7	3,87
0,65	-21,8	1,3	3,77
0,75	-18,2	1,0	3,96
0,85	-16,3	0,5	3,31
0,93	- 9,3	0,5	--
0,98	-14,1	0,3	--

$$w_{DMSO} = \frac{\Delta}{x_{MeOH}} .$$

Während Δ bei einem Molenbruch von $x_{DMSO} = 0{,}47$ ein Maximum von 1,7 durchläuft, strebt w_{DMSO} für den Übergang zu reinem Dimethylsulfoxid einem Grenzwert von 3,85 zu, der durch die Steigung der Δ-Kurve in diesem Gebiet bestimmt ist (Abb. 6).

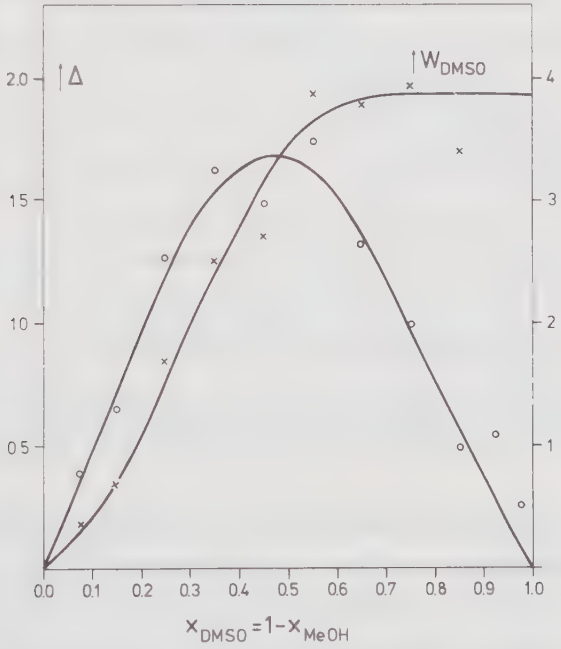

Abb. 6: Solvensüberführungszahlen Δ und w_{DMSO} für Ag_2SO_4 in DMSO-Methanol-Gemischen bei 25°C

Der Verlauf der Solvensüberführungszahlen steht in gutem Einklang mit den aus der Bestimmung der freien Überführungsenergien gezogenen Schlußfolgerungen. Der Transport von DMSO in den Kathodenraum erfolgt überwiegend durch das Silberion, während das Sulfation gleichzeitig Methanol in die entgegengesetzte

Richtung überführt. Daraus folgt ein positiver Wert sowohl für Δ als auch für w_{DMSO}. Die kleinere Amplitude von Δ, verglichen mit der für das System Ag_2SO_4/DMSO-Chloroform ist sehr wahrscheinlich durch die stärkere Selektivität von Ag^+ gegenüber DMSO in Chloroformlösungen bedingt.

4.2.3. NMR-Messungen

Weitere Information über das Verhalten des Silberions in DMSO-Methanol-Lösungen lieferten Messungen der chemischen Verschiebung von Solvensprotonen als Funktion der Ag^+-Ionen-Konzentration. Da die Löslichkeit des Silbersulfats für diese Untersuchungen zu niedrig war, wurde stattdessen das gut lösliche Silberperchlorat als Elektrolyt eingesetzt.

Der Austausch der Moleküle in der Solvathülle des Silbers ist bei 25°C so schnell, daß sich getrennte Signale für freies und koordiniertes Lösungsmittel nicht beobachten lassen; die im Protonenspektrum auftretenden Linien entsprechen einem gewichteten Mittel der chemischen Verschiebungen beider Spezies (vgl. 2.2.).

Als geeignete Parameter für die Bestimmung der Solvatation des Silberions erwiesen sich die Verschiebungen der DMSO-Methylprotonen und der Hydroxylgruppe des Methanols. In Abb. 7 ist die Verschiebung der DMSO-Protonen für verschiedene Molenbrüche an DMSO als Funktion der Silberperchloratkonzentration aufgetragen. Das DMSO-Signal verschiebt sich zunächst mit zunehmender Silberperchlorat-Konzentration linear zu niedrigerem Feld, bis ein molares Verhältnis von DMSO zu $AgClO_4$ wie 4:1 erreicht ist. Jenseits dieses Punktes ist die Änderung der Verschiebung weniger ausgeprägt.

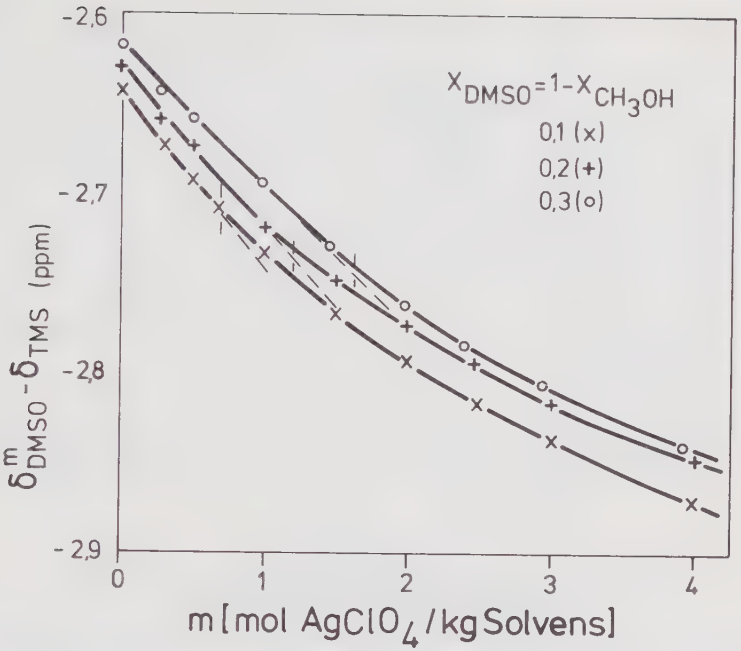

Abb. 7: Chemische Verschiebung der DMSO-Protonen als Funktion der $AgClO_4$-Konzentration in verschiedenen DMSO-Methanol-Gemischen

Auch die Lage des Hydroxyl-Signals von Methanol ist stark von der Konzentration an $AgClO_4$ abhängig. Die Abschirmung dieses Protons reduziert sich mit steigendem Gehalt an Silberperchlorat zunächst und durchläuft dann ein Minimum. Dieses Minimum ist ebenfalls erreicht, wenn das Verhältnis von DMSO zu Silberionen 4:1 beträgt (Abb. 8). Der auf das Minimum folgende Anstieg von δ_{OH} ist durch die Auflösung der Wasserstoffbrücken des Methanols mit wachsender Elektrolytkonzentration bedingt. Die Steigung dieses Teils der Kurve entspricht der im reinen Solvens.

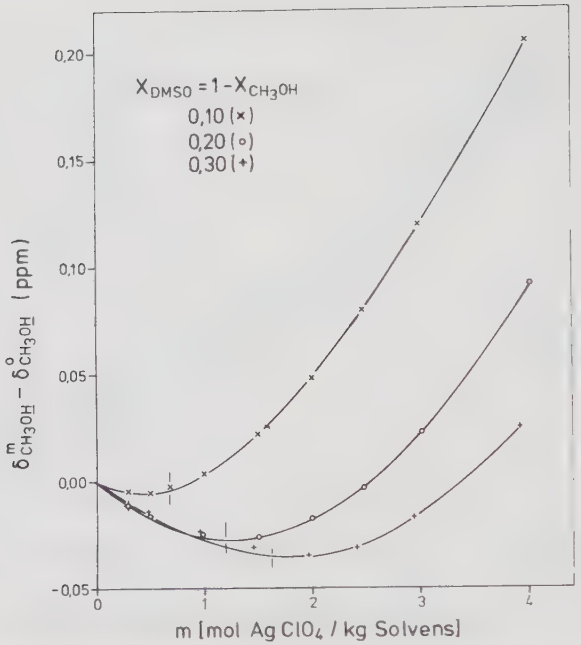

Abb. 8: Chemische Verschiebung des Hydroxylprotons von Methanol als Funktion der $AgClO_4$-Konzentration in DMSO-Methanol-Gemischen

Die Verschiebung der Methylprotonen des Methanols weist keine auffällige Abhängigkeit von der Solvatation auf.

Die Änderungen im Verlauf der Verschiebungen an dem Punkt, an dem pro Mol Silberperchlorat vier Mole DMSO zur Verfügung stehen, berechtigen im Hinblick auf die Ergebnisse aus Löslichkeits- und Überführungsmessungen zu der Annahme, daß das Silberion in DMSO-Methanol-Gemischen vier DMSO-Moleküle koordiniert.

4.3. Das System AgSCN/DMSO-Methanol

4.3.1. Solvensüberführungszahlen

Nach der gleichen Methode wie für das Silbersulfat im Gemisch aus Methanol und DMSO wurden Δ und die WASHBURN-Zahlen auch für Silberthiocyanat in diesem Solvens-System ermittelt.

Die zwischen gesättigten Lösungen des Thiocyanats gemessenen Potentialdifferenzen sind kleiner als die durch den Solvenstransport des Silbersulfats hervorgerufenen. Sie variieren in diesem System, je nach der Zusammensetzung des Lösungsmittels, zwischen 4,5 und 21 mV. Die daraus berechneten Solvensüberführungszahlen sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII

EMK-Daten und Solvensüberführungszahlen
im System AgSCN/DMSO-Methanol

x_{DMSO}	ΔE [mV]	Δ	w_{DMSO} a)	w_{MeOH} a)
0,00	---	0,00	0,00	-1,5(Grenzwert)
0,05	4,5 ± 2	0,09 ± 0,04	0,09	-1,52
0,15	6,4 ± 2	0,29 ± 0,09	0,43	-2,03
0,25	15,5 ± 2	0,96 ± 0,12	1,30	-3,65
0,35	20,8 ± 2	1,37 ± 0,13	2,13	-3,91
0,45	16,6 ± 2	1,15 ± 0,14	2,11	-2,50
0,55	11,3 ± 2	0,68 ± 0,12	1,60	-1,38
0,65	9,4 ± 2	0,54 ± 0,11	1,37	-0,80
0,75	9,4 ± 2	0,48 ± 0,10	1,30	-0,44
0,85	5,8 ± 2	0,24 ± 0,07	1,30	-0,22
0,95	4,9 ± 2	0,09 ± 0,04	1,29	-0,05
1,00	---	0,0	1,28(Grenzwert)	0,00

a) berechnet mit den der graphischen Darstellung (Abb. 9) entnommenen Mittelwerten für Δ

Die angegebenen WASHBURN-Zahlen gelten auch in diesem Fall für die jeweils andere Solvenskomponente als Referenz.

Die graphische Darstellung des Verlaufs von Δ unterscheidet sich von der mit dem Elektrolyten Silbersulfat erhaltenen durch eine Verschiebung des Maximums (Δ = 1,35) zu x_{DMSO} = 0,35 sowie durch geringere Steigungen in den Bereichen $0,0 < x_{DMSO} < 0,15$ und $0,7 < x_{DMSO} < 1,0$ (Abb. 9).

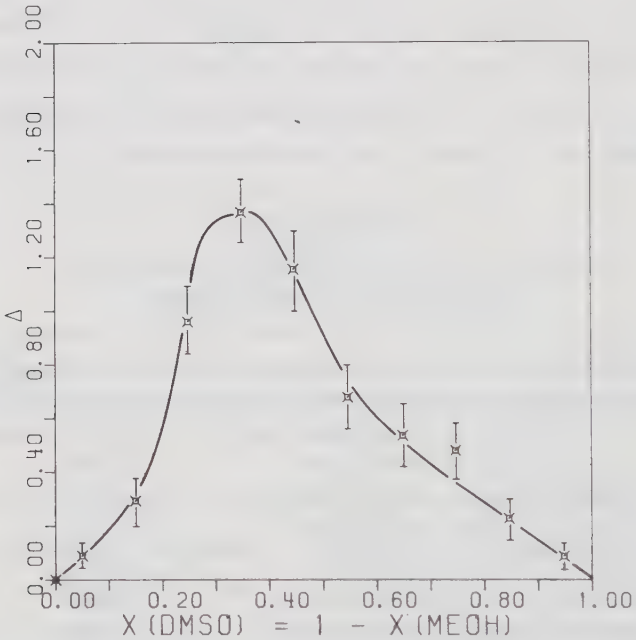

Abb. 9: Die Solvensüberführungszahl Δ für AgSCN in DMSO-Methanolgemischen bei 25°C

Entsprechend weisen die WASHBURN-Zahlen in ihrem Verlauf Extrema auf (Abb. 10).

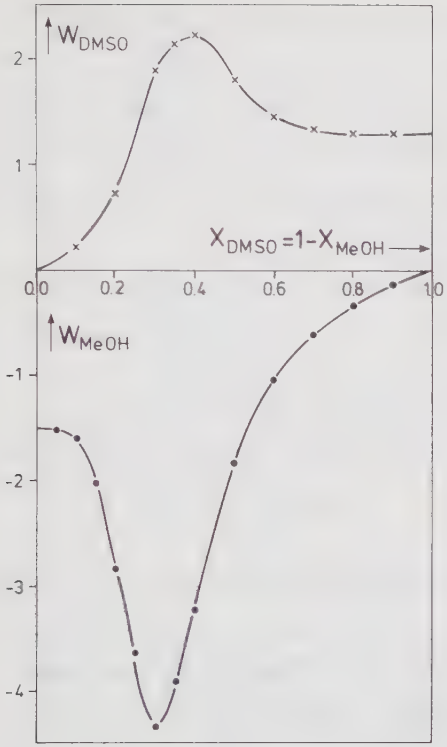

Abb. 10

Die WASHBURN-Zahlen w_{DMSO} und w_{MeOH} für AgSCN in DMSO-Methanol-Gemischen bei 25°C

4.3.2. Löslichkeitsmessungen

Die Löslichkeit des Silberthiocyanats läßt sich nicht, wie im Falle des Sulfats, durch die direkte Titration von Lösungen bestimmen, die z.B. durch Rühren gesättigt wurden. Das Salz besitzt eine große Tendenz zur Bildung kolloid disperser Lösungen, so daß ein solches Verfahren zu Löslichkeiten führt, die, wie entsprechende Versuche zeigten, bis zum Zehnfachen der tatsächlichen Werte betragen können.

Für reines DMSO als Solvens ergab sich auf diesem Wege z.B. ein Wert von $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ Mol/kg; Messungen von J.I. KIM [55b], bei

denen die Konzentrationen aus der Radioaktivität gesättigter Lösungen von markiertem AgSCN bestimmt wurden, führten zu einer scheinbaren Löslichkeit von $1{,}85 \cdot 10^{-3}$ Mol/kg (vgl. dazu die Werte in Tabelle VIII). Unter diesen Voraussetzungen ist die genaueste Methode zur Ermittlung des Löslichkeitsprodukts die potentiometrisch kontrollierte Fällungstitration.

Es wurde deshalb die EMK der Zelle III als Funktion des Verhältnisses $X = C_{Ag}/C_{SCN}$ gemessen,

$$\mathrm{Ag}\left|\begin{array}{c|c|c} \mathrm{Ag^+ClO_4^-} & \text{TEA-Pi} & \mathrm{Ag^+}\ (X \cdot C_{SCN}) \\ (a_{ref}) & (\text{ges}) & \mathrm{SCN^-}\ (C_{SCN}) \\ \mathrm{TEA^+ClO_4^-}\ (0{,}1\,\mathrm{M}) & & \mathrm{TEA^+ClO_4^-}\ (0{,}1\,\mathrm{M}) \end{array}\right|\mathrm{Ag} \qquad \text{(III)}$$

(TEA steht als Abkürzung für das Tetraäthylammonium-, Pi für das Pikration.)

Diese Titrationen wurden bei verschiedenen Solvenszusammensetzungen durchgeführt. Die resultierenden Kurven zeigt Abb. 11. Man erkennt aus den verschieden langen, ansteigenden Teilen der Titrationskurven unterhalb von X = 0,5, daß bei der Zugabe von $AgClO_4$ zu einer TEA-SCN-Lösung nicht gleich die Fällungsreaktion

$$\mathrm{Ag^+ + SCN^-} \overset{K'_p}{\rightleftharpoons} \mathrm{AgSCN} \qquad (47)$$

mit

$$K'_p = K_{sp} = [\mathrm{Ag^+}][\mathrm{SCN^-}]\downarrow$$

abläuft, sondern daß, abhängig von der Lösungsmittelzusammensetzung, in mehr oder weniger großem Ausmaß anionische Komplexe des Silbers gebildet werden, etwa nach dem Schema

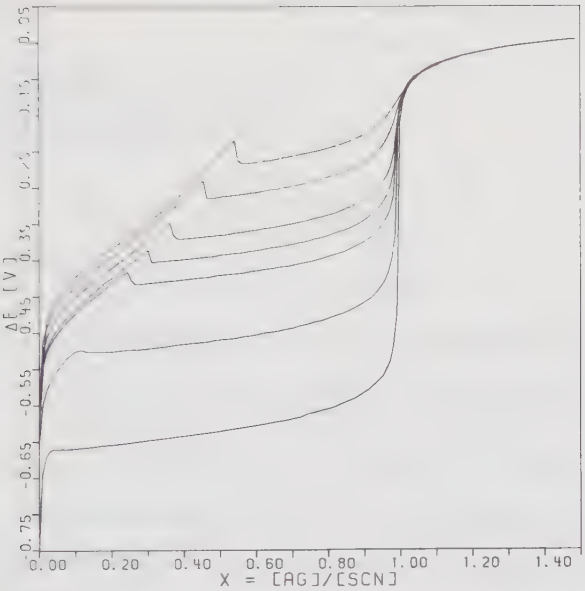

Abb. 11: Titrationskurven für die Reaktion von Silber- mit Thiocyanationen in Medien verschiedenen DMSO-Gehalts. (x_{DMSO} = 1,00; 0,80; 0,58; 0,50; 0,40; 0,20; 0,00)(von oben nach unten)

$$2\,SCN^- + Ag^+ \overset{K_2}{\rightleftharpoons} AgSCN_2^- \qquad (48a)$$

$$\text{mit} \quad K_2 = \frac{[AgSCN_2^-]}{[Ag^+][SCN^-]^2}$$

$$3\,SCN^- + Ag^+ \overset{K_{31}}{\rightleftharpoons} AgSCN_3^{2-} \qquad (48b)$$

$$\text{mit} \quad K_{31} = \frac{[AgSCN_3^{2-}]}{[Ag^+][SCN^-]^3}$$

$$2\,AgSCN_3^{2-} + Ag^+ \overset{K_{32}}{\rightleftharpoons} 3\,AgSCN_2^- \qquad (48c)$$

$$\text{mit} \quad K_{32} = \frac{[AgSCN_2^-]^3}{[Ag^+][AgSCN_3^{2-}]^2}$$

$$AgSCN_2^- + Ag^+ \overset{K_p}{\rightleftharpoons} 2\,AgSCN\downarrow \qquad (48d)$$

$$\text{mit} \quad K_p = [Ag^+][AgSCN_2^-] \,.$$

Wenn sich Thiocyanatokomplexe des Silbers bilden, läßt sich das Löslichkeitsprodukt nicht mehr direkt, wie für (47), aus der über die EMK von Zelle III gegebenen Aktivität des Silberions berechnen, sondern es müssen auch die die Konzentration der Spezies $AgSCN_2^-$ bestimmenden Gleichgewichtskonstanten der vorgelagerten Reaktionen, K_2 bzw. K_{31} und K_{32}, berücksichtigt werden.

Bezeichnet man die Gesamtkonzentration an Thiocyanat mit C_o, so ergibt sich für das Verhältnis der Gesamtkonzentration des Silbers zu C_o, X,

$$X = \frac{C_{Ag^+}}{C_o} \,.$$

Es läßt sich zeigen, daß für die Reaktion (48a) das Potential der Zelle III durch den Ausdruck

$$\Delta E^a = E' - k \lg K_2 - k \lg C_o - k\left[2 \lg (1 - 2X) - \lg X\right] \qquad (49)$$

gegeben ist, wobei $k = 2{,}303\ RT/F$ ist und E' durch die Silberionenaktivität in der Referenzhalbzelle bestimmt wird:

$$E' = -k \lg [Ag^+]_{ref} \,.$$

Entsprechend gilt für den Bereich der Reaktion (48b):

$$\Delta E^b = E' - k \lg K_{31} - 2 k \lg C_o - k\left[3 \lg (1 - 3X) - \lg X\right] \qquad (50)$$

und im Gebiet der anderen Teilreaktionen:

$$\Delta E^c = E' - k \lg \beta_2 - k \lg C_o - k\left[2 \lg (1 - 2X) - \lg X\right] \qquad (51)$$

mit $\beta_2 = K_{31}^{2/3} \cdot K_{32}^{1/3}$, der Bruttobildungskonstante des Komplexes $AgSCN_2^-$, und

$$\Delta E^d = E' + k \lg K_p - k \lg C_o - k \lg (1-X) \; . \qquad (52).$$

Eine Analyse der Titrationskurven mit Hilfe weiterer solcher Beziehungen für mehrkernige Komplexe des Typs $Ag_i SCN_{i-1}^-$, wie sie von LeDÉMÉZET et al. [56] für die Reaktion in reinem DMSO postuliert wurden, ergab, daß die Bildung dieser Spezies in den untersuchten Lösungsmittelgemischen nicht erfolgt. Die Komplexierungsreaktionen laufen tatsächlich dem Schema (48) entsprechend ab. Dabei herrscht bei niedrigen DMSO-Konzentrationen die Bildung des Dithiocyanatokomplexes vor; erst oberhalb eines Molenbruches von $x_{DMSO} = 0{,}5$ beeinflußt die Spezies $AgSCN_3^{2-}$ den Verlauf der Titrationskurve deutlich.

Das Löslichkeitsprodukt des Silberthiocyanats errechnet sich aus den mit (49) bis (52) bestimmten Konstanten nach Gl. (53):

$$K_s' = \frac{K_p^{1/2}}{\beta_2^{1/2}} \qquad (53)$$

bzw. für die Lösungen, in denen praktisch nur der 1:2-Komplex

nachzuweisen ist, nach (54)

$$K_s' = \left(\frac{K_p}{K_2}\right)^{1/2} \quad . \qquad (54)$$

Die Logarithmen der einzelnen Konstanten sind in Tabelle VIII für verschiedene Molenbrüche an DMSO aufgelistet. pK_s' bezieht sich dabei auf das vorläufige Löslichkeitsprodukt, pK_s auf das mit den berechneten Aktivitätskoeffizienten korrigierte, "thermodynamische" Löslichkeitsprodukt. Einige der Literatur entnommene Daten für die reinen Komponenten sind ebenfalls mit in die Tabelle aufgenommen.

Auch die Veränderung der Bildungskonstanten K_{31} und K_2 mit zunehmender DMSO-Konzentration ist ein Hinweis auf die selektive Solvatation des Ag^+-Ions durch dieses Lösungsmittel. Mit wachsendem Molenbruch x_{DMSO} nehmen die Werte für die Konstanten ab, d.h. für die Reaktionen (48a) bzw. (48b) verschiebt sich das Gleichgewicht zur linken Seite. Das kann, da die großen Ionen SCN^-, $AgSCN_2^-$ und $AgSCN_3^{2-}$ etwa gleichartig solvatisiert sein sollten, nur durch eine Stabilisierung des Ag^+ durch DMSO bedingt sein.

Eine weitere, jedoch gegen Störungen anfälligere Methode zur Bestimmung der Löslichkeit des Silberthiocyanats ist die Messung der Silberionenaktivität in einer z.B. durch Rühren gesättigten Lösung des Salzes, gleichfalls mit Zelle III. Die rechte Halbzelle enthält dann die gesättigte Lösung. Das Ergebnis einer solchen Messung findet sich zum Vergleich in Tabelle VIII unter d).

Tabelle VIII

Komplexbildungskonstanten und Löslichkeitsdaten für AgSCN in DMSO-Methanolgemischen bei 25°C

x_{DMSO}	$\lg K_{31}$	$\lg K_2$	$\lg \beta_2$	$\lg K_p$	$\lg K'_s$	$\lg K_s$	S
0,00	---	10,94	--	-13,01	-11,98	-13,18 (-13,74) a)	$1,02 \cdot 10^{-6}$
0,20	---	9,16	--	-10,86	-10,01	-10,93	$9,88 \cdot 10^{-6}$
0,40	---	8,10	--	- 9,25	- 8,67	- 9,45	$4,60 \cdot 10^{-5}$
0,50	---	7,80	--	- 8,55	- 8,18	- 8,93	$8,18 \cdot 10^{-5}$
0,58	10,05	--	3,70	- 8,21	- 7,80	- 8,53	$1,25 \cdot 10^{-4}$
0,80	9,80	--	4,05	- 7,29	- 7,69	- 8,25	$1,43 \cdot 10^{-4}$
1,00	9,66	--	3,95	- 6,64	- 7,27	- 7,62 - 7,6 b) - 7,1 c)	$2,31 \cdot 10^{-4}$ $2,6 \cdot 10^{-4}$ d)

a) aus W.F. LINKE: Solubilities, Vol. 1, Amer. Chem. Soc., Washington 1958

b) LeDÉMÉZET et al. [56]

c) PARKER et al. [57]

d) aus Messungen mit einer Konzentrationszelle, s. Text

4.3.3. Freie Überführungszahlen

Mit den durch potentiometrische Titration ermittelten Löslichkeiten ließen sich nun, nach Gl. (39), die freien Überführungsenergien des Salzes von reinem Methanol zu den Solvensgemischen berechnen. Deren Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung gibt Abb. 12 wieder.

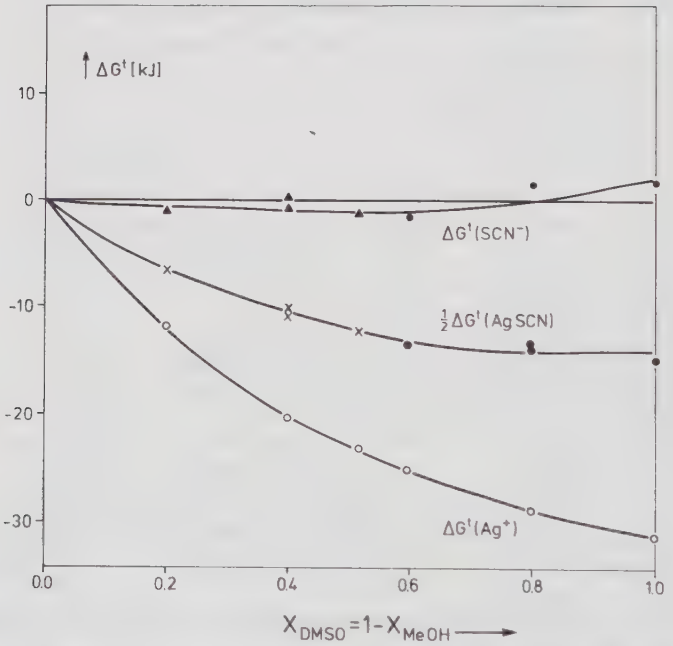

Abb. 12: Freie Überführungsenergien von AgSCN und den Ionen Ag^+ und SCN^- in DMSO-Methanol-Gemischen (25^oC)

4.3.4. Freie Überführungsenergie und Koordinationsmodell

Die Abb. 12 zeigt, daß die freie Überführungsenergie des Thiocyanations mit einem Maximalwert von ca. 2 kJ im Vergleich mit der des Silberions (ca. - 30 kJ) sehr klein ist. Das be-

deutet, daß die Wechselwirkungen des Anions mit beiden Lösungsmittelkomponenten annähernd gleich stark sind und daß die Zusammensetzung seiner Solvathülle mit der des Gesamtlösungsmittels praktisch übereinstimmt. Die Gesamtüberführungsenergie wird nahezu vollständig vom Solvatationsverhalten des Kations festgelegt.

Es erschien deshalb aussichtsreich, für diesen vergleichsweise einfachen Fall zu versuchen, auf die Solvatation dieses Salzes das in 1.4. beschriebene Koordinationsmodell anzuwenden. Ein Vergleich der aus Rechnung und Experiment gewonnenen Daten sollte eine Vorstellung über die Gültigkeit des Modells auch für Systeme geben, die stark vom idealen Verhalten abweichen.

4.3.4.1. Bestimmung der Bildungskonstanten

LARSON und IWAMOTO [58] haben gezeigt, daß das Halbwellenpotential des Redoxpaares Cu^{+}/Cu^{2+} in Nitromethan durch die Beziehung (55) mit der Konzentration des als Ligand für das Cu^{2+}-Ion fungierenden Wassers verknüpft ist:

$$E_{1/2} - E^{o\prime} = -2{,}303\,\frac{RT}{F}\,\lg\left[1 + K_1'[H_2O] + \ldots + K_1' \ldots K_n'[H_2O]^n\right] . \qquad (55)$$

Dabei ist K_i' die Bildungskonstante des Komplexes $Cu(H_2O)_i^{2+}$

$$K_i' = \frac{[Cu(H_2O)_i^{2+}]}{[Cu(H_2O)_{i-1}^{2+}][H_2O]}$$

und $E^{o\prime}$ ist ein aus verschiedenen konstanten Faktoren zusammengesetzter Term.

Analog zu (55) sollte für die Koordination von DMSO an Sil-

berionen in Methanol gelten:

$$\Delta G^t = -2{,}303\,RT\,\lg\left[1 + K_1^*[DMSO] + \ldots + K_1^* \ldots K_n^*[DMSO]^n\right] . \quad (56)$$

Wenn man annimmt, daß für einen bestimmten Konzentrationsbereich an DMSO die Steigung dieser Kurve nur durch e i n e Konstante bestimmt ist, so daß diese Steigung S_i durch Gl. (57) gegeben ist

$$S_i = -2{,}303\,RT \cdot i \ , \quad (57)$$

dann lassen sich entsprechende Werte für die Bildungskonstanten auf graphischem Wege ermitteln, indem man Tangenten mit den Steigungen S_i an die Kurve der experimentellen, gegen den Logarithmus der DMSO-Aktivität aufgetragenen ΔG^t-Werte legt. Aus den Schnittpunkten dieser Tangenten gehen dann die Bildungskonstanten K_i^* hervor.

Auf diese Weise lassen sich, wie Abb. 13 zeigt, nur die beiden ersten Konstanten, K_1^* und K_2^*, bestimmen. Steiler verlaufende Tangenten decken sich praktisch mit der Grenzneigung der Kurve für höhere DMSO-Aktivitäten, d.h., eventuelle weitere Konstanten unterscheiden sich nur sehr wenig voneinander.

Aus den individuellen Konstanten K_i^* kann man nach Gl. (32) die Bruttobildungskonstanten β_i^* errechnen. Diese beziehen sich auf Konzentrationen an DMSO auf der molalen Skala

$$\beta_i^* = \frac{[Ag(DMSO)_i^+]}{[Ag^+][DMSO]^i} .$$

Sie sind mit den von COX und Mitarb. [33] benutzten Bildungskonstanten β_i

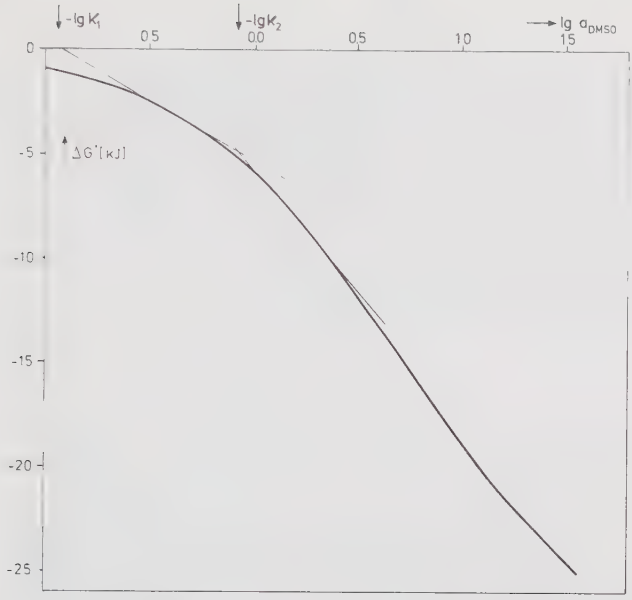

Abb. 13: Auftragung von ΔG^t gegen $\lg a_{DMSO}$ zur Ermittlung der Bildungskonstanten (DMSO-Konzentration = Molalität)

$$\beta_i = \frac{[Ag(DMSO)_i^+]\,\varphi_M^i}{[Ag^+]\,\varphi_D^i}$$

durch die Beziehung

$$\beta_i = \beta_i^* \left(\frac{1000}{M_D}\rho_D\right)^i$$

verbunden (vgl. 1.4.). M und D werden hier und im folgenden als Abkürzungen für Methanol bzw. DMSO verwendet. M_D ist das Molekulargewicht, ρ_D das spezifische Gewicht von DMSO.

Aus der Überführungsenergie des Silberions von Methanol zu DMSO läßt sich die n-te Bruttobildungskonstante berechnen:

$$\Delta G_+^t = -RT \ln \beta_n .$$

Da β_n erheblich größer als β_2 ist und da außerdem aus den in dieser Arbeit durchgeführten NMR-Messungen (4.2.) sowie aus anderen Untersuchungen [38,59] geschlossen werden konnte, daß die Gesamtkoordinationszahl des Silberions mit DMSO vier beträgt, wurden zwei weitere Konstanten, K_3 und K_4, entsprechend einer statistischen Verteilung, ermittelt:

$$K_3 = K_4 = (\beta_4/\beta_2)^{1/2} .$$

Tabelle IX enthält eine Übersicht über die verschiedenen Größen.

4.3.4.2. Berechnung der freien Überführungsenergie und der Solvatationszahlen aus Bildungskonstanten

Aus den Konstanten β_1 bis β_4 wurde durch Einsetzen in Gl. (33) mit n = 4 für verschiedene Volumenbrüche die freie Überführungsenergie berechnet. Aus Abb. 14 geht hervor, daß die so erhaltenen Werte (gestrichelte Linie) von den experimentellen Daten (Kreise) um bis zu 8 kJ abweichen (φ_D = 0,3). Diese Abweichung ist darin begründet, daß man bei der Umrechnung der Gleichgewichtskonstanten auf die Volumenbruch-Skala annimmt, die Aktivität des DMSO in der Lösung sei identisch mit seiner Konzentration. Das aber ist, wie der Verlauf des Aktivitätskoeffizienten f_D zeigt [17], in Mischungen mit Methanol sicher unzulässig.

Berücksichtigt man den Einfluß der Aktivität, so ist

$$\beta_i = \frac{[Ag(DMSO)_i^+]\,\varphi_M^i}{[Ag^+]\,f_D^i\,\varphi_D^i} ,$$

Tabelle IX

Gleichgewichts- und Bildungskonstanten für die Koordination von DMSO an Silberionen in Methanol

$\lg K_1^* = 0,926 \pm 0,01$	$\lg \beta_1^* = 0,926 \pm 0,01$	$\beta_1^* = 8,43 \pm 0,2$	$\lg \beta_1 = 2,07 \pm 0,03$
$\lg K_2^* = 0,074 \pm 0,01$	$\lg \beta_2^* = 1,000 \pm 0,02$	$\beta_2^* = 10,00 \pm 0,5$	$\lg \beta_2 = 3,30 \pm 0,06$
———	———	———	$\lg \beta_3 = 4,39 \pm 0,10$
———	———	———	$\lg \beta_4 = 5,47 \pm 0,15$

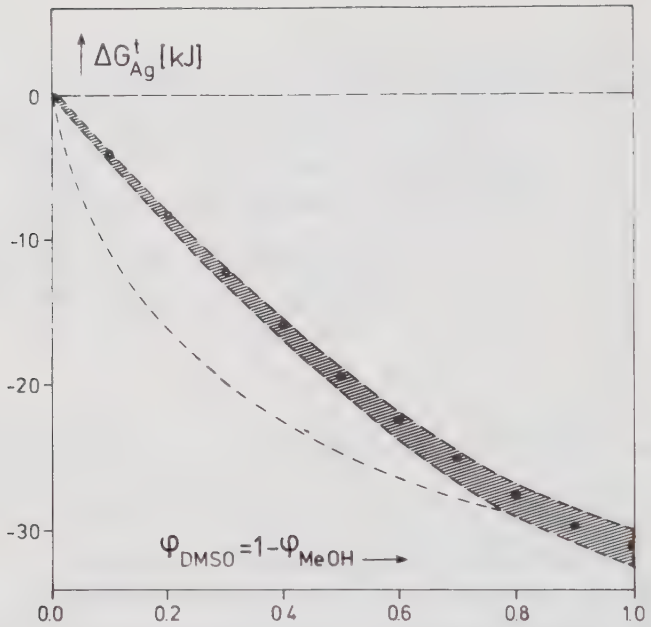

Abb. 14: Experimentelle und berechnete Überführungsenergien von Ag^+ in DMSO-Methanol-Gemischen

und Gl. (33) nimmt die Form (58) an:

$$\Delta G^t_{\pm} = -nRT \ln \omega_M f_M - RT \ln \left[1 + \sum_i \beta_i f_D^i (\varphi_D/\omega_M)^i \right] . \qquad (58)$$

Berechnet man nun mit dieser korrigierten Gleichung die freie Überführungsenergie erneut, so zeigt sich, daß die berechneten Werte in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten stehen. Sie sind mit ihrer Fehlerbreite ebenfalls in Abb. 14 dargestellt (schraffierter Bereich).

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Solvathülle des Silberions wurde auch Gl. (34) durch Einsetzen des Aktivitätskoeffizienten modifiziert:

$$\frac{n_{D+}}{n_+} = \frac{1}{n_+} \frac{\sum i\, \beta_i\, f_D^i \left(\frac{\varphi_D}{\varphi_M}\right)^i}{\sum \beta_i\, f_D^i \left(\frac{\varphi_D}{\varphi_M}\right)^i} \quad . \qquad (59)$$

Mit $n_+ = 4$ erhält man die in Abb. 15b gezeigte Abhängigkeit von der Solvenszusammensetzung. Der aus der Unsicherheit in den β_i resultierende Fehler macht sich hier stärker bemerkbar als bei der Berechnung der ΔG_+^t-Werte.

4.3.4.3. Berechnung von Δ und w_{DMSO}

Aus Gl. (27) folgt für einen 1:1-Elektrolyten, wie Silberthiocyanat, im Gemisch aus DMSO und Methanol unter der Voraussetzung $t_i^* = t_i$:

$$\Delta = (x_M n_{D+} - x_D n_{M+})\, t_+ - (x_M n_{D-} - x_D n_{M-})\, t_-$$

und mit $n_+ = n_{M+} + n_{D+}$ bzw. $n_- = n_{M-} + n_{D-}$

$$\Delta = (n_{D+} - x_D n_+)\, t_+ - (n_{D-} - x_D n_-)\, t_- \quad . \qquad (60)$$

Für das nicht selektiv solvatisierte Thiocyanation ist $n_{D-} = x_D n_-$, und somit wird der zweite Summand in Gl. (60) null.

Die Solvensüberführungszahl Δ läßt sich dann, eine konstante Gesamtsolvatationszahl des Kations, n_+, vorausgesetzt, berechnen, wenn die Variation von n_{D+} und der Verlauf von t_+ mit der Lösungsmittelzusammensetzung bekannt ist.

n_{D+} ergab sich als Funktion des Molenbruchs aus Gl. (59), während die ionischen Überführungszahlen für die Solvensgemische nicht zugänglich waren. Aus den Einzelionenäquivalentleitfähigkeiten in Methanol [49,60] und DMSO [50,61] konnten lediglich die Werte von t_+ an den Grenzen des Gemisches berechnet

werden. Für den Verlauf mit der Solvenszusammensetzung wurde daher, um Δ bestimmen zu können, als Näherung eine lineare Abhängigkeit vom Molenbruch angenommen.

Der so für $n_+ = 4$ errechnete Verlauf von Δ ist neben der experimentellen Kurve in Abb. 15a dargestellt.

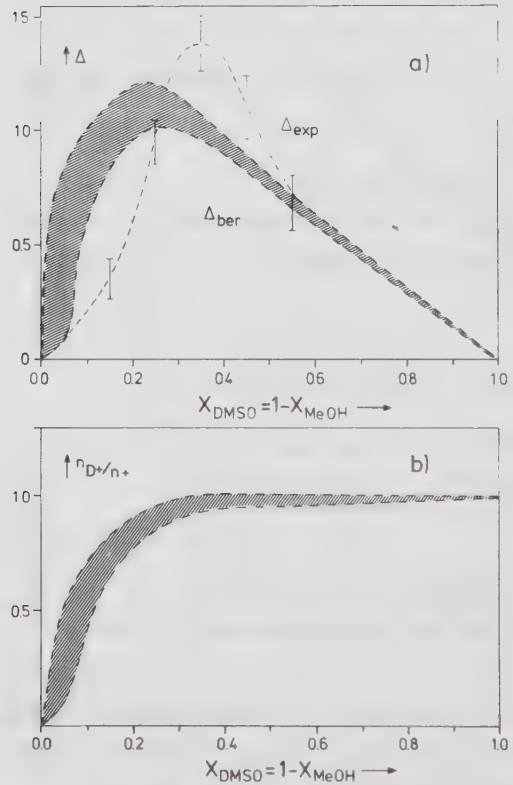

Abb. 15

a) Berechneter (//////) und experimenteller (----) Verlauf der Solvensüberführungszahl Δ für AgSCN in DMSO-Methanol

b) Berechnete Zusammensetzung der Solvathülle des Ag^+-Ions

Aus Gl. (26) erhält man dann auch die Abhängigkeit der WASHBURN-Zahl w_{DMSO} vom DMSO-Gehalt der Lösung (Abb. 16). Der aus der Beziehung (36a) ermittelte Grenzwert von w_{DMSO} beim Übergang zu reinem DMSO beträgt 1,33 ($w^{exp}_{DMSO} = 1,28$).

Für Molenbrüche $x_{DMSO} > 0,5$ decken sich, im Rahmen der Feh-

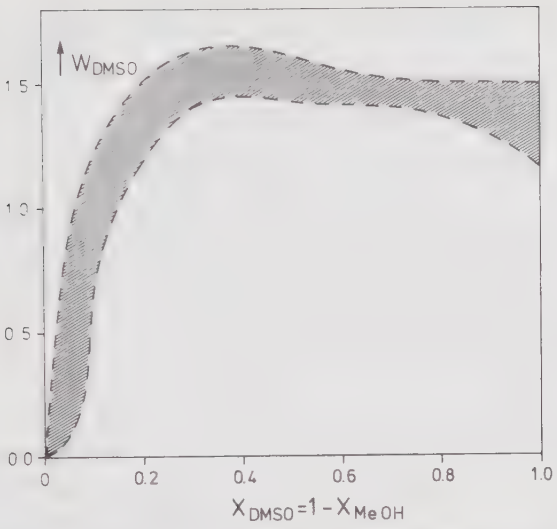

Abb. 16: Berechneter Verlauf der WASHBURN-Zahl w_{DMSO} für AgSCN in DMSO-Methanol-Gemischen

lerbreiten, die berechneten und experimentellen Kurven für den Verlauf der Solvensüberführungszahlen vollständig. Bei kleineren Konzentrationen an DMSO ergeben sich allerdings Abweichungen, die teils aus für das Modell charakteristischen Fehlern, teils aus Vereinfachungen während der Berechnungen herrühren.

So ist die Annahme, daß elektrostatische und chemische Wechselwirkungen mit Solvensmolekülen außerhalb der ersten Solvathülle vernachlässigbar klein sind, sicherlich nur eine grobe Näherung. Vor allem im Gebiet hoher Methanolkonzentrationen sollte die durch Wasserstoffbrückenbindungen der Alkoholmoleküle untereinander noch weitreichende Strukturierung des Lösungsmittels Auswirkungen zeigen.

Eine mit großer Wahrscheinlichkeit nicht zutreffende Annahme ist auch, daß die ionischen Überführungszahlen eine line-

are Funktion des Molenbruchs einer Solvenskomponente darstellen.

Setzt man voraus, daß die Unterschiede zwischen den experimentellen und den berechneten Werten für Δ nur auf die Abweichungen der Überführungszahlen vom linearen Verlauf zurückzuführen sind, so ergäbe sich für den tatsächlichen Verlauf von t_+ die in Abb. 17 dargestellte Kurve. Obwohl die Schwankungen sehr groß sind, entsprechen sie qualitativ den auch für andere Systeme gefundenen Änderungen [26].

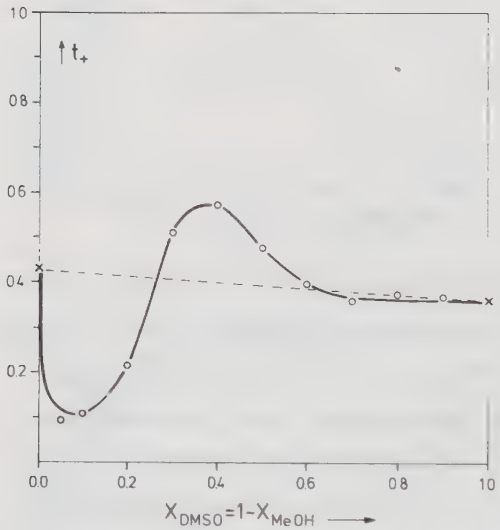

Abb. 17

Verlauf der aus dem Vergleich von Δ_{exp} und Δ_{ber} ermittelten Überführungszahl t_+

Die Resultate für die aus dem Koordinationsmodell berechneten Größen sind zusammen mit den experimentellen Daten in Tabelle X aufgelistet.

Trotz einiger Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Werten liefert die Anwendung dieses Modells auf Solvatationsvorgänge selbst für ein vom idealen Verhalten stark abweichendes Lösungsmittelgemisch, wie DMSO-Methanol, so ermutigende

Tabelle X

Experimentelle und nach dem Koordinationsmodell berechnete Solvatationsparameter für AgSCN in DMSO-Methanol-Gemischen

φ_D	$-\Delta G_+^t$ (exp) [kJ]	$-\Delta G_+^t$ (ber) [kJ]	x_D	n_{D+}/n_+	Δ(exp)[a]	Δ(ber)	w_{DMSO}(ber)
0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	--
0,05	2,3	2,5 ± 0,2	0,05	0,32 ± 0,23	0,10 ± 0,03	0,47 ± 0,40	0,49 ± 0,42
0,10	4,3	4,3 ± 0,3	0,10	0,57 ± 0,15	0,20 ± 0,05	0,80 ± 0,20	0,89 ± 0,22
0,20	8,3	8,1 ± 0,3	0,20	0,84 ± 0,07	0,58 ± 0,07	1,08 ± 0,12	1,35 ± 0,15
0,30	12,0	12,0 ± 0,4	0,30	0,94 ± 0,04	1,32 ± 0,10	1,07 ± 0,08	1,53 ± 0,11
0,40	15,8	15,9 ± 0,6	0,40	0,97 ± 0,03	1,33 ± 0,12	0,94 ± 0,03	1,57 ± 0,05
0,50	19,2	19,6 ± 0,8	0,50	0,98 ± 0,02	0,90 ± 0,11	0,75 ± 0,02	1,50 ± 0,07
0,60	22,3	22,9 ± 0,9	0,60	0,98 ± 0,02	0,60 ± 0,10	0,59 ± 0,02	1,48 ± 0,07
0,70	25,0	25,7 ± 1,0	0,70	0,99 ± 0,01	0,41 ± 0,08	0,44 ± 0,02	1,47 ± 0,07
0,80	27,4	27,9 ± 1,2	0,80	0,99 ± 0,01	0,26 ± 0,06	0,30 ± 0,01	1,50 ± 0,07
0,90	29,4	29,7 ± 1,4	0,90	0,99 ± 0,01	0,13 ± 0,03	0,14 ± 0,01	1,40 ± 0,10
1,00	31,2	31,2 ± 1,6	1,00	1,00 ± 0,00	0,00	0,00	--

a) Aus der experimentellen Δ-Kurve für die angegebenen Molenbrüche interpoliert

Resultate, daß man versuchen sollte, entsprechende Berechnungen auch für andere Systeme durchzuführen.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Materialien

1.1. Lösungsmittel

Da die EMK-Messungen mit der WAGNER-Zelle bei sehr niedrigen Salzkonzentrationen (10^{-3} bis 10^{-5} m) durchgeführt wurden, mußten die verwendeten Lösungsmittel von hoher Reinheit sein.

Methanol (BAKER 'analyzed'), Chloroform (BAKER 'analyzed') und Dimethylsulfoxid (MERCK, p.a.) wurden durch Chromatografieren über mit Aluminiumoxid (WOELM, neutral, Aktivitätsstufe I) gefüllte Säulen vorbehandelt, um einen großen Teil des Wassers und organischer Verunreinigungen, wie Dimethylsulfid (in DMSO), Methylamin (in Methanol) und Äthanol (in Chloroform), zu entfernen.

D i m e t h y l s u l f o x i d wurde dann weiter durch fraktionierte Destillation unter reduziertem Druck gereinigt. Die mittlere Fraktion, die einen konstanten Siedepunkt bei 62°C und 5 Torr aufwies, wurde für die Experimente verwendet. Der Wassergehalt des Lösungsmittels konnte auf diese Weise auf ca. 50 ppm reduziert werden. Er wurde durch Karl FISCHER-Titration ermittelt.

M e t h a n o l wurde entweder mit Magnesium-Methanolat behandelt und unter einer Stickstoffatmosphäre rektifiziert oder durch extraktive Trocknung mit Molekularsieb (MERCK, 4 Å) in einer Soxhletapparatur absolutiert und dann direkt unter N_2 fraktioniert destilliert. Beide Verfahren lieferten ein Produkt, das ungefähr 30 ppm Wasser enthielt.

Besonders kritisch ist die Reinigung von C h l o r o f o r m. Das im Handel erhältliche Lösungsmittel enthält zur Stabilisie-

rung 1 % Äthanol. Nach Entfernen des Alkohols ist Chloroform sehr instabil und wird bei Anwesenheit von Sauerstoff unter Lichteinwirkung zu Phosgen oxidiert. Phosgen hydrolysiert durch Feuchtigkeit unter Bildung von HCl. Diese Reaktion muß vor allem beim Einsatz des Solvens zur Herstellung von silbersalzhaltigen Lösungen so weit wie möglich vermieden werden. Deswegen wurde bei der Reinigung dieses Lösungsmittels besonders streng auf den Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit geachtet: Während der Trocknung und der anschließenden Rektifikation wurde die gesamte Apparatur, die so zusammengestellt war, daß sie während des Reinigungsprozesses nicht geöffnet zu werden brauchte, ständig mit hochreinem Stickstoff (99,995 %) gespült, der zusätzlich durch Oxisorb (MESSER, Griesheim) und P_4O_{10} von Sauerstoff- und Wasserspuren befreit worden war. Das Lösungsmittel war in der Apparatur so weit wie möglich vor der Einwirkung von Licht geschützt. In dem so gereinigten Chloroform fiel der Test auf Chloridionen durch Zusatz von Silberperchlorat negativ aus.

Nach der Reinigung war der Gehalt an flüchtigen Verbindungen, wie durch gaschromatografische Analyse gezeigt werden konnte, in allen Lösungsmitteln vernachlässigbar klein.

W a s s e r wurde in einer Quarz-Apparatur doppelt destilliert.

Alle Experimente mit den nicht-wäßrigen Lösungen und Solvensgemischen wurden unter trockener Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

1.2. Elektrolyte

S i l b e r s u l f a t (MERCK, p.a.) wurde im Vakuum über Phosphorpentoxid bei 80°C bis zu konstantem Gewicht ge-

trocknet.

S i l b e r p e r c h l o r a t - Monohydrat (FLUKA, puriss.) wurde durch mehrstündiges Erhitzen des Salzes auf 110°C unter Hochvakuum entwässert und weiter nach einer Methode gereinigt, die BUFFAGNI und Mitarb. [62] beschrieben haben. Durch dieses Verfahren erhält man ein weißes, pulverförmiges Produkt, das man leicht und ohne Explosionsgefahr handhaben kann.

S i l b e r t h i o c y a n a t wurde aus den entsprechenden, genau abgewogenen Mengen von doppelt umkristallisiertem Ammoniumthiocyanat und Silbernitrat in heißer, wäßriger Lösung synthetisiert. Das Salz wurde bis zur Nitratfreiheit mit heißem Wasser, dann mit Methanol und Äther gewaschen und im Vakuum bei 110°C über P_4O_{10} getrocknet.

T e t r a ä t h y l a m m o n i u m p e r c h l o r a t (PFALTZ & BAUER) wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert und bei 90°C im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

T e t r a ä t h y l a m m o n i u m t h i o c y a n a t erhielt man durch Metathese in absolutem Äthanol aus Kaliumthiocyanat (MERCK, p.a.) und Tetraäthylammoniumchlorid (SCHUCHARDT). Das Rohprodukt wurde durch Behandlung mit Aktivkohle und mehrfaches Umfällen in Äthanol-Äther gereinigt.

T e t r a ä t h y l a m m o n i u m p i k r a t wurde aus Pikrinsäure (MERCK, p.a.) und Tetraäthylammoniumhydroxid (MERCK-SCHUCHARDT) in heißer, wäßriger Lösung synthetisiert; die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Wasser.

1.3. Elektroden

Die Elektroden für EMK-Messungen bestanden aus Platindraht (Ø: 0,6 mm, Länge 10 mm), die in Glas eingeschmolzen waren und elek-

trolytisch versilbert wurden [63]. Auf diese Weise hergestellte Elektroden zeigten eine Reproduzierbarkeit ihres Potentials, die besser als $\pm$ 1 mV war.

Für potentiometrische Titrationen in wäßriger Lösung wurden eine Silber-Indikator-Elektrode (METROHM EA 242) und eine Quecksilber-sulfat-Referenz-Elektrode (METROHM EA 406) benutzt.

1.4. Zellen

Zwei Zellhälften aus Glas (Duran 50) wurden zu einer H-förmigen Zelle kombiniert, die für EMK-Messungen verwendet wurde. Den Kontakt zwischen den beiden Teilen stellte ein kurzes Kapillarröhrchen her, um so die Diffusion möglichst klein zu halten. Diese Art von Verbindung ergab besser reproduzierbare Ergebnisse als Salz- oder Glaswollepfropfen an der Kontaktstelle.

Die Außenwände der Zellen waren mit PTFE überzogen, um Kriechströme auf ein Minimum zu reduzieren.

2. Durchführung der Versuche

2.1. EMK-Messungen

Da die Konzentrationen der Silbersalze in den für EMK-Messungen eingesetzten Lösungen ziemlich klein waren, lag der innere Widerstand der Zellen größenordnungsmäßig bei mehr als 10^8 Ohm. So mußte, um die EMK mit ausreichender Genauigkeit bestimmen zu können, entweder die Kompensationsmethode oder ein Millivoltmeter mit sehr hohem Eingangswiderstand benutzt werden. Es wurde das zuletzt genannte Verfahren gewählt, da dadurch die Zelle in keinem Moment belastet wird:

Eine der Elektroden in der galvanischen Zelle C ist über eine abgeschirmte Leitung mit dem hochohmigen Eingang eines Di-

oden-Modulator-Impedanzwandlers IT (KNICK, Typ 85; $R_e \geq 10^{13}$ Ohm, $R_a \cong 5$ Ohm) verbunden. Diese Leitung wurde so kurz wie möglich angelegt. Die zweite Elektrode ist mit der geerdeten Abschirmung selbst verbunden (Abb. 17). Ein Digitalvoltmeter DVM (PHILIPS PM 2421) diente als Analog-Digital-Wandler, und die Registrierung erfolgte mit einem Drucker P, der von einem einstellbaren Zeitgeber T gesteuert wurde.

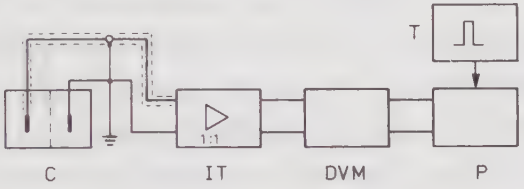

Abb. 17: Blockschaltbild der Anordnung zur Messung von EMK-Werten

Die Zelle wird durch einen Flüssigkeitsthermostaten auf einer Temperatur von 25,00 ± 0,05 °C gehalten.

2.2. Löslichkeitsmessungen von Silbersulfat

Um gesättigte Lösungen von Silbersulfat zu erhalten, wurden 10 ml des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches mit ca. 100 mg ds Salzes in einem thermostatierten Gefäß 12 bis 14 Stunden gerührt. Versuche hatten gezeigt, daß sich nach 8 bis 10 Stunden, innerhalb des experimentellen Fehlers, keine Konzentrationsänderung mehr feststellen ließ.

2 ml dieser Lösung wurden für EMK-Messungen verwendet. Der Rest wurde zentrifugiert oder unter Druck durch eine G4-Glassinter-Fritte filtriert, um nicht gelöstes Ag_2SO_4 zu entfernen. Gewogene Mengen des Zentrifugats bzw. Filtrats wurden mit einem Überschuß einer wäßrigen Kaliumjodidlösung bekannter Konzentra-

tion versetzt und potentiometrisch mit einer standardisierten Silbernitratlösung zurücktitriert.

Der Gehalt an Silbersulfat in der Probelösung und davon ausgehend die Löslichkeit des Salzes in der jeweiligen Solvensmischung konnten dann leicht aus der Jodidtitration berechnet werden.

Die potentiometrische Titration wurde mit einem METROHM Titroprint E 475 zur automatischen Registrierung der Titrationskurven in Kombination mit einer elektronisch kontrollierten Bürette (METROHM Multidosimat E 415) durchgeführt. Die ursprüngliche Apparatur wurde in der elektronischen Steuerung durch ein Zusatzgerät modifiziert, das die Zugabe des Titrators in kleineren Volumenschritten ermöglichte.

2.3. Potentiometrische Titrationen in nicht-wäßrigen Lösungen

Im Gegensatz zur Jodidtitration mußten die zur Bestimmung der Löslichkeit des AgSCN notwendigen potentiometrischen Titrationen in den nicht-wäßrigen Lösungen in geschlossenen Gefäßen (METROHM EA 880-T-20) ausgeführt werden, um Konzentrationsänderungen durch Verdampfen der leichtflüchtigen Komponente Methanol zu vermeiden.

Zu jeder Titration wurden drei Lösungen hergestellt (durch Wägung)

a) ~ 0,05 m $AgClO_4$; ~ 0,1 m TEA-ClO_4 im Solvensgemisch als Titrator,

b) ~ 0,05 m TEA-SCN; ~ 0,1 m TEA-ClO_4 im Solvensgemisch als Titrand,

c) eine gesättigte Lösung von TEA-Pikrat im Solvensgemisch als Brückenelektrolytlösung.

Ca. 10 g des Titranden wurden in das auf 25,00 ± 0,05 °C thermo-

statierte Titrationsgefäß eingewogen und in 0,1 ml - Schritten mit dem Titrator versetzt. Die Zeit zwischen zwei Zugaben betrug 1 min in den Bereichen, in denen Komplexbildung erfolgte, und ca. 10 min, wenn die Fällung des AgSCN ablief. Die Gesamtdauer einer Titration belief sich auf bis zu 12 Stunden. Die Zugabe des Titrators wurde automatisch gesteuert (vgl. 2.2.); die Messung des Potentials erfolgte mit der in Abb. 17 dargestellten Anordnung.

Die Potentiale wurden gegen eine Silberelektrode in der Titratorlösung als Referenz gemessen. Sie war durch eine dreifach unterteilte Salzbrücke vom Titrationsgefäß getrennt und wurde mit Hilfe eines Lufthermostaten auf 25,0 ± 0,2 °C temperiert.

2.4. NMR-Messungen

Alle chemischen Verschiebungen von Protonen wurden mit einem BRUKER HFX 90 - Spektrometer bestimmt. Das Gerät arbeitet bei einer Frequenz von 90 MHz. Als interne Referenz wurde Tetramethylsilan benutzt. Die Durchfahrgeschwindigkeit betrug 1 Hz/cm, außer in Lösungen mit höheren DMSO- und niedrigeren Salzkonzentrationen, für die, wegen der Linienverbreiterung, die Signale der Hydroxylprotonen mit 2 Hz/cm registriert wurden.

Die Temperatur der Probe wurde mit einem Gasthermostaten bei 25,0°C gehalten.

Angaben der chemischen Verschiebung sind Mittelwerte aus mindestens zwei aufeinander folgenden Messungen.

Fehler in der chemischen Verschiebung, die auf der Zersetzung der hochkonzentrierten Silberperchloratlösungen beruhen, sind, wie gezeigt werden konnte, kleiner als 0,1 Hz pro Tag, wenn man darauf achtet, eine direkte Lichteinwirkung auf die Probe zu vermeiden.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Systeme

Ag_2SO_4/DMSO-Methanol; $AgClO_4$/DMSO-Methanol;

AgSCN/DMSO-Methanol und Ag_2SO_4/DMSO-Chloroform

untersucht. Dabei sollte die Solvatation der verschiedenen Ionen und ihre Abhängigkeit von den Mischungseigenschaften der Lösungsmittelsysteme geprüft werden.

Als Solvatationsparameter wurden die Solvensüberführungszahl Δ, die WASHBURN-Zahl w, die freie Überführungsenergie ΔG^t oder die chemische Verschiebung δ der Lösungsmittelprotonen gemessen.

Die Solvensüberführungszahlen wurden aus EMK-Messungen, die freien Überführungsenergien aus Loslichkeitsbestimmungen ermittelt.

Die Resultate der Untersuchungen machen deutlich, daß in allen Lösungen das Silberion selektiv von der aprotischen Komponente DMSO solvatisiert wird. Für das Lösungsmittelgemisch DMSO-Methanol konnte durch Kernresonanzmessungen an den Solvensprotonen gezeigt werden, daß an das Silberion vier DMSO-Moleküle koordiniert sind.

Diese Koordinationszahl stimmt gut mit den Ergebnissen der Anwendung eines Modells überein, bei dem vier Gleichgewichtskonstanten das Solvatationsverhalten des Silberions bestimmen. Aus diesem Koordinationsmodell konnten die freie Überführungsenergie von reinem Methanol zu den Solvensgemischen, die Änderung der Solvatationszahl und, für Thiocyanat als Anion, zum ersten Male die Solvensüberführungszahl Δ und die WASHBURN-Zahl

w_{DMSO} berechnet werden. Während der so ermittelte Verlauf von $\Delta G^t(Ag^+)$ sich mit den experimentellen Werten sehr gut deckte, stimmten die berechneten Solvensüberführungszahlen mit den aus EMK-Messungen gewonnenen nur in einem Bereich höherer DMSO-Konzentrationen gut überein. In methanolreichen Lösungen zeigten sich Abweichungen, die auf Schwankungen im Verlauf der ionischen Überführungszahl und die besonders ausgeprägte Struktur des Solvensgemisches in diesem Bereich zurückgeführt wurden.

Das Thiocyanation ist, wie aus der Bestimmung der freien Überführungsenergie hervorgeht, in DMSO-Methanol-Lösungen nicht selektiv solvatisiert; die Zusammensetzung seiner Solvathülle entspricht der des Lösungsmittelgemisches. Dagegen weist das Sulfation ausgeprägte Wechselwirkungen mit den protischen Solvenskomponenten auf. Dies folgt aus der freien Überführungsenergie von 5,2 kJ beim Übergang von reinem Methanol zu DMSO und wird auch durch den Verlauf der Solvensüberführungszahl Δ im System DMSO-Chloroform gestützt.

In allen untersuchten Gemischen zeigte sich, daß die Wechselwirkungen der Lösungsmittelkomponenten untereinander das Solvatationsverhalten der Ionen stark beeinflussen. Ein Wechsel in der Selektivität eines Ions, wie er für Silber in DMSO-Wasser nachgewiesen werden konnte, ließ sich jedoch in keinem Falle beobachten.

V. LITERATUR

[1] A. DADGAR und K. SCHUG; J. Phys. Chem. 68 (1964) 112.

[2] C. TREINER, J.-F. BOCQUET und M. CHEMLA; J. chim. phys. 70 (1973) 472.

[3] H. SCHNEIDER; in: Solute-Solvent Interactions (J.F. COETZEE und C.D. RITCHIE, eds), Kap. 5, Marcel Dekker, New York und London 1969.

[4] Th.R. STENGLE, Yu-Ching E. PAN und C.H. LANGFORD; J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 9037.

[5] O. POPOVYCH; Crit. Rev. Anal. Chem. 1 (1970) 73.

[6] a) W. SCHRÖER; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78 (1974) 626;

b) W. SCHRÖER und E. LIPPERT; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 80 (1976) 267.

[7] R. HAASE; Thermodynamics of Irreversible Processes, Addison-Wesley, Reading, Massach. 1969.

[8] E. GRUNWALD, G. BAUGHMAN und G. KOHNSTAM; J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 5801.

[9] A.D. COVINGTON und A.K. COVINGTON; J.C.S. Faraday I, 71 (1975) 831.

[10] A.A. El-HARAKANY und H. SCHNEIDER; Electroanal. Chem. 46 (1973) 255.

[11] J.J. LINDBERG und I. PIETILA; Suomen Kemistilehti B 35 (1962) 30.

[12] R.H. FIGUEROA, E. ROIG und H.H. SZMANT; Spectrochim. Acta 22 (1966) 1107.

[13] J.S. ROWLINSON; Liquids and Liquid Mixtures, Butterworth, London 1969.

[14] D. MARTIN und H.G. HAUTHAL; Dimethylsulfoxid, Akademie-Verlag, Berlin 1971.

[15] C.R. MUELLER und E.R. KEARNS; J. Phys. Chem. 62 (1958) 1441.

[16] a) R. PHILIPPE, J. JOSÉ und P. CLÉCHET; Bull. soc. chim. France, (1971), 2866;

b) C. JAMBON, R. PHILIPPE und P. CLÉCHET; J. chim. phys. 70 (1973) 1317.

[17] K. QUITZSCH, H. ULBRECHT und G. GEISELER; Z. physik. Chem. 234 (1966) 33.

[18] K. QUITZSCH, H.P. PRINZ, K. SÜHNEL und G. GEISELER; J. prakt. Chem. 311 (1969) 420.

[19] E. GRUNWALD und A.L. BACARELLA; J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 3840;

E. GRUNWALD; in: Electrolytes (B. PESCE, ed.), S. 62, Pergamon Press, Oxford 1962.

[20] H.M. KOEPP, H. WENDT und H. STREHLOW; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64 (1960) 483.

[21] H.P. SCHROER und A.A. VLČEK; Z. anorg. Chem. 334 (1964) 205.

[22] W.A. PLESKOV; Uspekhi Khim. 16 (1947) 254.

[23] A.J. PARKER und R. ALEXANDER; J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 3313.

[24] N.A. IZMAILOV; Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 127 (1959) 104; 149 (1963) 884, 1103, 1364.

[25] B.G. COX, G.R. HEDWIG, A.J. PARKER und D.W. WATTS; Austral. J. Chem. 27 (1974) 477.

[26] H. STREHLOW und H.M. KOEPP; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62 (1958) 373.

[27] a) H. STREHLOW und H. SCHNEIDER; J. chim. phys., Numéro spécial (1969) 118; Pure Appl. Chem. 25 (1971) 327;

b) H. SCHNEIDER und H. STREHLOW; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66 (1962) 309.

[28] A.J. STAVERMAN; Trans. Faraday Soc. 48 (1952) 176.

[29] J.N. AGAR; in: The Structure of Electrolytic Solutions (W.J. HAMER, ed.), S. 200, Wiley, New York 1959.

[30] R. HAASE; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62 (1958) 279;

W. NERNST; Gött. Nachr. (1900), 68.

[31] C. WAGNER; in: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Ingeneering (P. DELAHAY und C.W. TOBIAS, eds), Bd. 4, S. 1-46, Wiley-Interscience, New York 1966.

[32] H. SCHNEIDER; Ion Solvation in Mixed Solvents, Fschr. chem. Forsch. (in Vorbereitung).

[33] B.G. COX, A.J. PARKER und W.E. WAGHORNE; J. Phys. Chem. 78 (1974) 1731;

G. CLUNE, W.E. WAGHORNE und B.G. COX; J.C.S. Faraday I, 72 (1976) 1294.

[34] H.L. SCHLÄFER; Komplexbildung in Lösung, Springer, Berlin 1961.

[35] J.J. DELPUECH, A. PEGUY und M.R. KHADDAR; J. Electroanal. Chem. 29 (1971) 31.

[36] L.D. SUPRAN und N. SHEPPARD; Chem. Comm. (1967), 832.

[37] D. GUDLIN und H. SCHNEIDER; J. Magn. Res. 16 (1974) 362.

[38] H.L. YEAGER, J.D. FEDYK und R.J. PARKER; J. Phys. Chem. 77 (1973) 2407.

[39] D. FEAKINS; J. Chem. Soc. (1961) 5308.

[40] B. TRÉMILLON; Chemistry in Non-Aqueous Solvents, D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1974.

[41] G. SCATCHARD; J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 2883.

[42] D. FEAKINS und J.P. LORIMER; Chem. Comm. (1971) 646;
D. FEAKINS, K.H. KHOO, J.P. LORIMER und P.J. VOICE; J.C.S. Chem. Comm. (1972) 1336.

[43] W. DRINKARD und D. KIVELSON; J. Phys. Chem. 62 (1958) 1494.

[44] J.J. LINDBERG; Finska Kemists. Medd. 71 (1962) 77.

[45] K. QUITZSCH, H.-P. PRINZ, K. SÜHNEL, V.S. PHAM und G. GEISELER; Z. physik. Chem. 241 (1969) 273.

[46] R.J. FORT und W.R. MOORE; Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 1112.

[47] G.C. PIMENTEL und A.I. McCLELLAN: The Hydrogen Bond, pp. 83, 197, Freeman, San Francisco 1960.

[48] V. GUTMANN; Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions, Springer, Wien 1968.

[49] J.E. PRUE und P.J. SHERRINGTON; Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 1795.

[50] M. della MONICA, D. MASCIOPINTO und G. TESSARI; Trans. Faraday Soc. 66 (1970) 2872.

[51] H.H. SZMANT und M.N. ROMÁN; J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 4034.

[52] C. MADEC und J. COURTOT-COUPEZ; J. Electroanal. Chem. 54, (1974) 123.

[53] J.W. DIGGLE und A.J. PARKER; Electrochim. Acta 18 (1973) 975.

[54] I.M. KOLTHOFF und M.K. CHANTOONI; J. Phys. Chem. 76 (1972) 2024.

[55] a) I.V. NELSON und R.T. IWAMOTO, Anal. Chem. 35 (1963) 867;

b) J.I. KIM, private Mitteilung.

[56] M. LeDÉMÉZET, C. MADEC und M. L'HER; Bull. soc. chim. France, (1970), 365.

[57] R. ALEXANDER, E.C.F. KO, Y.C. MAC und A.J. PARKER; J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 3703.

[58] R.C. LARSON und R.T. IWAMOTO; Inorg. Chem. 1 (1962) 316.

[59] A. CLAUSEN, A.A. El-HARAKANY und H. SCHNEIDER; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77 (1973) 994.

[60] D.M. MURRAY-RUST und H. HARTLEY; Proc. Royal Soc. London, A 126 (1930) 84.

[61] P.G. SEARS, E.D. WILHOIT und L.R. DAWSON; J. Phys. Chem. 60 (1956) 1433.

[62] S. BUFFAGNI und I.M. VEZZOSI; Gazz. chim. ital. 97 (1967) 1258.

[63] G.J. JANZ; in: Reference Electrodes (D.J.G. IVES und G.J. JANZ, eds), Academic Press, New York und London 1961.

LEBENSLAUF

Am 2. September 1949 wurde ich, Ludwig RODEHÜSER, als Sohn des Kaufmanns Ludwig RODEHÜSER und seiner Frau Hildegard, geb. LICHTENBERG, in Hannover/Niedersachsen geboren.

Die folgenden Jahre verlebte ich in Lippstadt/Westfalen. Dort wurde ich 1956 eingeschult. Von 1960 an besuchte ich das städtische Ostendorf-Gymnasium, eine neusprachliche und mathematisch-naturwissenschaftliche Schule, an der ich im Frühjahr 1968 die Reifeprüfung bestand.

Im Oktober 1968 begann ich an der Universität Göttingen Chemie zu studieren. Nachdem ich im Herbst 1971 die Diplom-Vorprüfung abgelegt hatte, fertigte ich im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. SCHÄFER im organisch-chemischen Institut der Universität eine Diplomarbeit mit dem Titel "Anodische Oxidation eines nicht-aktivierten Olefins" an. Sie wurde mit der Diplom-Hauptprüfung am 4. Mai 1973 abgeschlossen.

Seit dem Herbst 1973 arbeitete ich am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Göttingen, unter der Leitung von Prof. Dr. H. STREHLOW an meiner Dissertation.

Während meines Studiums belegte ich u.a. Vorlesungen bei den Herren Professoren BROCKMANN, GLEMSER, HILSCH, SCHLEGEL, STREHLOW und H.Gg. WAGNER.